

*Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava*

*Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství*

*Katedra materiálového inženýrství*

***BAKALÁŘSKÁ PRÁCE***

***Termická recyklace kompozitních materiálů  
s uhlíkovými vlákny***

***Thermal recycling of carbon fiber composites***

## Zadání bakalářské práce

Student: **Filip Mlčůch**  
Studijní program: B3923 Materiálové inženýrství  
Studijní obor: 3911R036 Progresivní technické materiály  
Téma: **Termická recyklace kompozitních materiálů s uhlíkovými vlákny**  
**Thermal recycling of carbon fiber composites**  
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Teoretická část

- kompozitní materiály s uhlíkovými vlákny,
- recyklace kompozitních materiálů,
- problematika termického rozkladu uhlíkových kompozitů.

Praktická část

- termický rozklad uhlíkového kompozitu při různých parametrech,
- strukturní analýza recyklátu,
- shrnutí výsledků a závěr.

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] PICKERING, S. J.: Recycling technologies for thermoset composite materials—current status. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37.8: 1206-1215.  
[2] YONGXIANG, et al. Recycling of composite materials. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2012, 51: 53-68.  
[3] YIP, H. L. H.; PICKERING, S. J.; RUDD, C. D. Characterization of carbon fibres recycled from scrap composites using fluidised bed process. Plastics, rubber and composites, 2002, 31.6: 278-282.

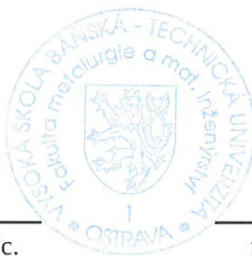
Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petra Váňová, Ph.D.**

Datum zadání: 30.11.2016

Datum odevzdání: 17.05.2017

prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc.  
vedoucí katedry



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.  
děkanka fakulty

# **Zásady pro vypracování bakalářské práce**

## **I.**

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

## **II.**

### Uspořádání bakalářské práce:

- |  |                              |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list                              | 6. Obsah BP                  |
| 2. Originál zadání BP                        | 7. Textová část BP           |
| 3. Zásady pro vypracování BP                 | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení     | 9. Přílohy                   |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |                              |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za originálem zadání BP. („Zásady pro vypracování bakalářské práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP. V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnícké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm, zarovnání do bloku. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9). Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám.

Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

### III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*  
*Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství*  
*Katedra . . . . .*

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*

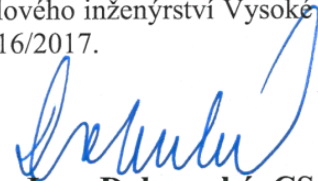
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení BP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

### IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem bakalářského studia Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2016/2017.

Ostrava 2. 11. 2016

  
**Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.**  
děkanka Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství  
VŠB-TU Ostrava

# PROHLÁŠENÍ


Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

**Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně.**

V Ostravě

12.5.2017

  
.....  
podpis (jméno a příjmení studenta)



## **Abstrakt**

Bakalářská práce se zabývá recyklací kompozitů s uhlíkovým vláknem. V teoretické části se pojednává o různých možnostech recyklace těchto plněných kompozitů se zaměřením na termický rozklad a technologie zpracování. Následně se v praktické části zkoumá, jak některé technologické parametry ovlivňují výslednou kvalitu recyklátu – uhlíkových vláken a vyhodnocuje se jejich struktura pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu.

## **Klíčová slova**

Recyklace, uhlíkové vlákno, kompozity, pyrolýza, termický rozklad, elektronová mikroskopie

## **Abstract**

Bachelor thesis deals with the recycling of carbon fiber composites. In the theoretical part it deals with various possibilities of recycling of these filled composites with a focus on thermal decomposition and processing of technologies. Subsequently, the practical part examines how some technological parameters influence the resulting quality of the recycled carbon fiber and evaluate their structure using a scanning electron microscope.

## **Keywords**

Recycling, carbon fiber, composites, pyrolysis, thermal decomposition, scanning electron microscopy

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval vedoucí bakalářské práce paní Ing. Petře Váňové, Ph.D. za odborné vedení, ochotu k spolupráci a za vstřícnost. Firmě MSV STUDÉNKA s.r.o. děkuji za možnost volného využití všech možných dostupných prostředků ke zpracování bakalářské práce. A své drahé mamince, učitelce českého jazyka, za korekturu.

## Obsah

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | Úvod .....   | 2  |
| 2     | Kompozitní materiály s uhlíkovými vlákny .....   | 3  |
| 2.1   | Obsah  | 3  |
| 2.2   | Perspektiva a trh .....  | 4  |
| 3     | Recyklace kompozitních materiálů .....   | 6  |
| 3.1   | Důvody recyklace a první pokroky .....   | 6  |
| 3.2   | Likvidace kompozitních materiálů .....   | 10 |
| 3.3   | Termický rozklad .....   | 11 |
| 3.4   | Chemická recyklace .....   | 15 |
| 3.5   | Mikrovlnné záření .....  | 17 |
| 3.6   | Mechanická recyklace .....   | 19 |
| 4     | Technologický proces termického rozkladu uhlíkových kompozitů .....                    | 20 |
| 5     | Praktická část .....   | 22 |
| 5.1   | Termická recyklace .....   | 22 |
| 5.2   | Strukturní analýza .....   | 24 |
| 5.2.1 | Panenské vlákno před recyklací .....   | 26 |
| 5.2.2 | Termická recyklace při teplotě 300°C v atmosféře N <sub>2</sub> .....                  | 27 |
| 5.2.3 | Termická recyklace při teplotě 400°C v atmosféře N <sub>2</sub> .....                  | 28 |
| 5.2.4 | Termická recyklace při teplotě 550°C v atmosféře vzduch po dobu 45 minut .....         | 29 |
| 5.2.5 | Termická recyklace při teplotě 550°C v atmosféře N <sub>2</sub> po dobu 45 minut ..... | 30 |
| 5.2.6 | Termická recyklace při teplotě 550°C v atmosféře vzduch po dobu 15 minut .....         | 31 |
| 5.2.7 | Termická recyklace při teplotě 550°C v atmosféře N <sub>2</sub> po dobu 15 minut ..... | 32 |
| 5.2.8 | Termická recyklace při teplotě 600°C v atmosféře N <sub>2</sub> .....                  | 33 |
| 5.2.9 | Termická recyklace při teplotě 650°C v atmosféře N <sub>2</sub> .....                  | 34 |
| 6     | Závěr .....  | 35 |
|       | Seznam literatury .....  | 36 |



# 1 Úvod

V této práci se pojednává o aktuálním tématu dnešní doby a tím je recyklace. Recyklace mnoha materiálů již funguje běžně. O něco problematičtější to je s materiály kompozitními, které jsou složeny z více druhů materiálu rozličného chemického složení a zpracování. Práce se zaměřuje na termickou recyklaci konkrétního kompozitu s epoxidovou matricí zpevněnou uhlíkovou tkaninou. V průřezu bakalářské práce jsou zahrnuty široké oblasti materiálového inženýrství v praktickém použití a to od chemických a fyzikálních procesů přes tepelné procesy a termodynamiku, s nutností ovládat některé specifické přístroje. Téma je velmi rozsáhlé a jsou zde nastíněny různé možnosti v základním měřítku.

Postupně se píše o světové produkci a o perspektivě těchto kompozitů v dalších letech, kdy se bude jejich produkce zvyšovat, a tím také množství odpadů. Bližší zaměření na termický rozklad kompozitu, kde jsou rovněž zmíněny konkrétní typy zařízení a jejich možnosti, v technologické části i různé zmínky z praxe, které se při termické recyklaci uplatňují, což se může jevit jako přínosné.

Praktická část se zaměřuje na dopad volby vstupních parametrů termického rozkladu v komorové peci na kvalitu recyklace a porovnání výstupů v podobě recyklátu uhlíkových vláken, kvalitu jejich povrchu, průměrů a struktury.

Výsledkem práce je zjištění, jestli konkrétními vhodnými parametry lze úspěšně recyklovat kompozitní materiály s epoxidovou matricí zpevněnou uhlíkovou tkaninou, potažmo uhlíkovými vlákny.

## 2 Kompozitní materiály s uhlíkovými vlákny

### 2.1 Obecné seznámení

Uhlíkové vlákno (CF) je materiál, který obsahuje 92 % nebo více obsahu uhlíku. Každé vlákno CF má průměr od 5 do 15 mikrometrů. Četná paralelní vlákna jsou typicky seskupena dohromady do celku, který se označuje jako pramen neboli roving CF. Pojem roving se vztahuje k počtu vláken na vlečení a často se vyjadřuje pomocí nomenklatury, jako je 24K, kde písmeno K označuje číslo 1 000. Takže 24K popisuje roving CF, který má 24 000 vláken. CF s 24 000 nebo méně vláken se označuje jako malý roving. Nejčastějšími tvary malých rovingů jsou: 1K, 3K, 6K, 12K a 24K rovingy. Vlákna, která mají více než 24K vláken, jsou označována jako velký roving, přičemž 48K a 50K rovingy jsou společné velkoobjemové výrobky. Jsou však k dispozici také rovingy s několika stovkami tisíc filamentů. Vlastnosti malého rovingu, včetně vyšší pevnosti v tahu a vyššího modulu, pokud jsou položeny nebo tkané do kompozitu, jsou lepší než velké rovingy a následně jsou převážně používány v průmyslových odvětvích, jako je letecký průmysl, kde je vyžadován vysoký výkon. Vlákna s malým rovingem jsou však nákladnější než vysokopočetná vlákna.

Uhlíková vlákna mají pozoruhodné vlastnosti, jako je pevnost v tahu, tuhost, nízkou hustotu, elektrickou vodivost a chemickou inertnost. Uhlíková vlákna se používají k výrobě sportovních automobilů, na sportovní vybavení, jako jsou rybářské pruty, golfové hole, hokejky a tenisové rakety. V současné době je věnována velká pozornost na snížení hmotnosti osobních vozidel, aby se snížila spotřeba paliva a snížila emise skleníkových plynů. Proto jsou dnes uhlíková vlákna používána v letadlech a v průmyslových aplikacích, jako jsou tlakové nádoby, větrné mlýny, a taky ve stavebním inženýrství na plnění stavebních směsí. Kvůli choulostivým a vícestupňovým výrobním procesům uhlíkových vláken se jejich výrobou zabývá pouze několik společností velkovýrobců, nejznámější jsou firmy Toray, Toho Tenax, Mitsubishi Chemical, Hexcel a Zoltek.

Uhlíková vlákna se používají především jako zpevňující prvek – výztuž ve vysoce výkonných kompozitech s matricemi z umělých pryskyřic, jako jsou epoxidy, polymidy, vinylestery, fenoly a určité termoplasty. CF zajišťuje pevnost a tuhost kompozitu, zatímco matricový materiál slouží jako pojivo, udržuje vyrovnaní vláken a přenáší strukturální zatížení mezi vlákny. Konstrukční prvky vyrobené z těchto kompozitů mohou být navrženy tak, aby měly dvojnásobnou pevnost a více než dvojnásobek únavové odolnosti než oceli. Také mohou

být dvakrát tak tuhé jako hliník při polovině hmotnosti. Nižší hmotnost se rovná vyššímu výkonu v různých aplikacích. Uhlíková vlákna soutěží ve vysoce výkonných polymerních kompozitech hlavně se sklem a aramidem a v menší míře i bórovými vlákny. Vzhledem k tomu, že stojí více než skelná vlákna, používají se uhlíková vlákna především v aplikacích, které vyžadují vysokou tuhost překračující modul pružnosti skel nebo aramidových vláken. Jejich cena záleží i na aktuální výrobě a nastávajících trendech, kdy se očekává drtivé zvýšení výrobních kapacit stávajících producentů a rozšiřování výroby včetně nových hráčů na trhu. O tom již bude pojednávat následující kapitola [1-3].

## 2.2 Perspektiva a trh

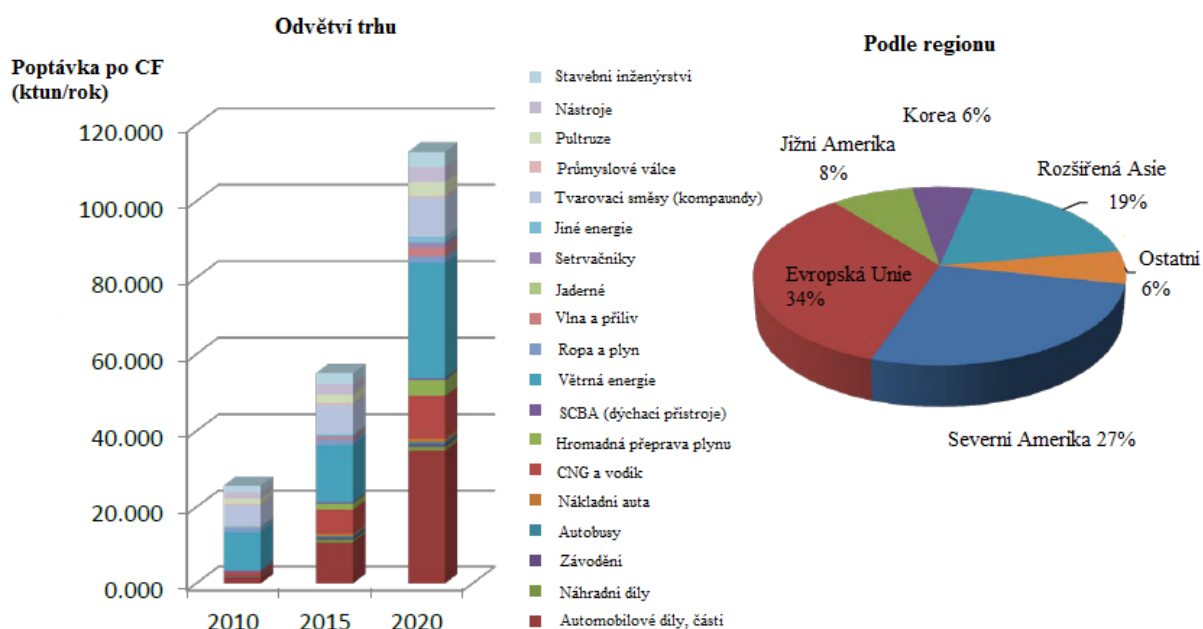
Trh a produkce uhlíkových vláken, uhlíkových tkanin a jejich kompozitů zažívá boom, jejich aplikace se široce uplatňuje. Díky růstu produkce se různá seskupení společností snaží snížit cenu komodity uhlíkových vláken a následných úprav, tudíž se budou více nahrazovat i skelná vlákna, nejen díky ceně, ale také s ohledem na vyšší mechanické vlastnosti.

Celková poptávka po uhlíkových vláknech bude robustní do roku 2020 s celkovým CAGR (Compound annual growth rate neboli složená roční míra růstu) okolo 11 % a odhadovaná poptávka v roce 2020 bude přibližně 145 ktun za rok. V segmentu průmyslových trhů v roce 2020 (vedený automobilovým) bude představovat okolo 75 % světové poptávky. Segment leteckého trhu v roce 2020 (vedený komerčními letadly) bude představovat přibližně 15 % a segment spotřebitelského trhu v roce 2020 (vedený sporty) bude představovat cca 10 % poptávky.

Dle reportu trhu z roku 2013 se zmiňuje o několika zprávách. Toray zvýšil svou kapacitu výroby na 21 100 tun. Ruští nováčci na trhu, společnost Argon Ltd. (CJSC Holding Company Composite) a Alabuga Fibers LLC, oba zvýšili své kapacity o 1 500 tun za rok. Zoltek byl oceněn, že dostavěl novou výrobní část s investicí bezmála 15 milionů dolarů ve městě St. Peters. Celková jejich kapacita z roku 2013 teď začíná na přibližně 17 600 tunách za rok. Čínské společnosti mají výrobní kapacity okolo 12 000 tun za rok, do roku 2020 se očekává téměř dvojnásobný růst. A je zde mnoho dalších firem, které se zapojují nově do produkce a stávající výrobu rozšiřují po celém světě. Růst je opravdu enormní ve všech spotřebních sférách. Pro představu následuje několik grafů, které více objasní perspektivu poptávky průmyslových trhů v následujících letech a optimistické vize většiny investorů a

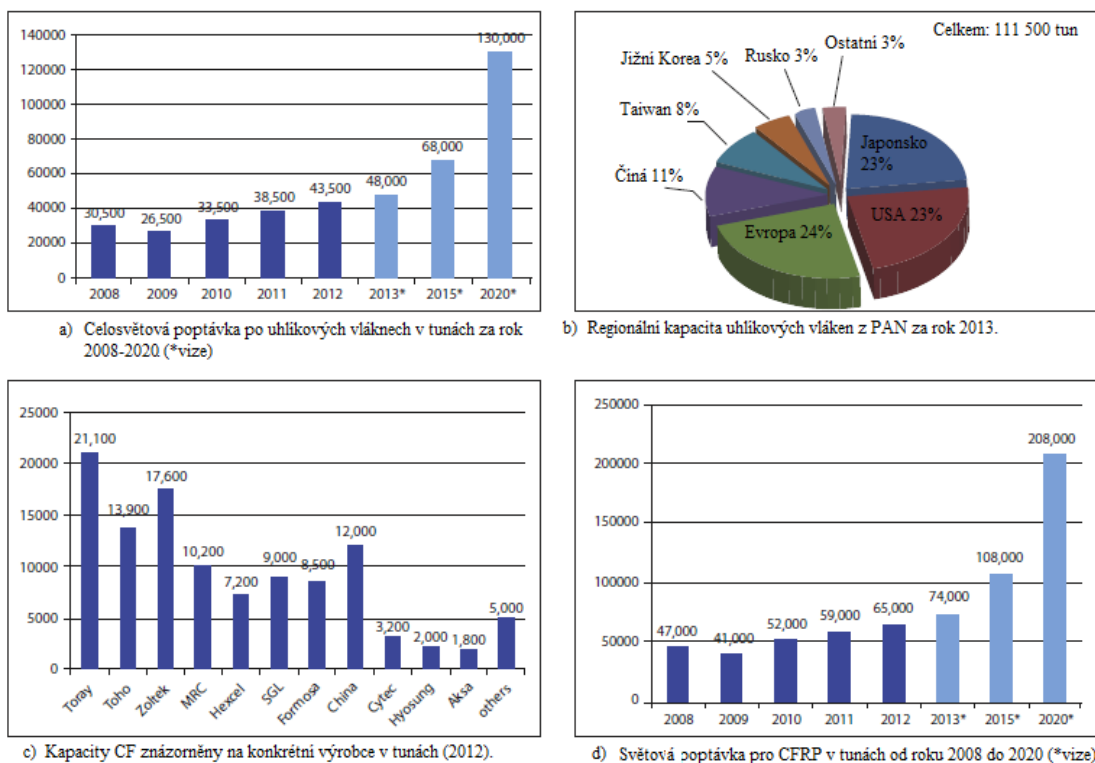
společností, porovnávají světové regiony a konkrétní odvětví trhů s různým zastoupením svých segmentů (obr. 1) [4].

#### Průmyslová poptávka trhů pro rok 2010, 2015 a 2020.



Obr. 1 Průmyslová poptávka trhů [5].

Trh uhlíkových vláken CF a zpevněných kompozitů CFRP je cenově a poptávkou úzce propojen. A po zhlédnutí následujících grafů (obr. 2) je patrné, že prognózy růstu produkce jsou více než optimistické, za 5 let se má produkce v globálu zvýšit o celých 100 %. V Evropě je poptávka a spotřeba pokryta necelou třetinou světových trhů, a proto je nutné recyklaci řešit a připravit se na stále více odpadů, výrobků vyřazených a s ukončenou životností [3-5].



Obr. 2 a) Celosvětová poptávka CF v t/rok, b) Regionální kapacita CF za rok 2013, c) Kapacity CF výrobců v roce 2012 a d) Světová poptávka CFRP do roku 2020 [5].

### 3 Recyklace kompozitních materiálů

#### 3.1 Důvody recyklace a první pokroky

Jak bylo zmíněno v předešlé kapitole o perspektivách kompozitů s uhlíkovými vlákny, s jeho vzrůstající výrobou je potřeba myslet i na neméně důležitou část, a to jsou odpady. Recyklace se projevuje ve všech sférách produkce. Při výrobě vláken a jejich polotovarů, prepregů, rovingů a tkanin vznikají ve větší míře tyto odpady. Při následném zpracování jsou uhlíková vlákna v drtivé míře nasycena pryskyřicemi. Odpady vznikají při opracování na konkrétní tvar či jako nepovedené díly. V neposlední řadě je potřeba myslet na poškozené či vyřazené výrobky s ohledem na jejich životnost.

Jen pro srovnání, vynaložená energie na výrobu panenských uhlíkových vláken je přibližně 198-594 MJ/kg, zatímco výroba oceli spotřebuje 33-210 MJ/kg, nemluvě o srovnání jejich cen. Při recyklaci vláken se spotřebuje pouze 11-36 MJ/kg.

Koncerny jako Airbus, Boeing, BMW a další již problematiku recyklace uhlíkových vláken v posledních letech řeší. Firma Adherent Technologies v USA vyvinula recyklaci uhlíkových kompozitů CFRP (carbon fiber reinforcement plastics) mokrou cestou a také „krekování“ ve vakuu. Na jihu Itálie se recyklací vláken formou tepelného rozkladu oficiálně zabývá firma Karborek, jejíž kapacita je 1 500 tun odpadů materiálu ročně při plném provozu. Ve Velké Británii se touto problematikou do značné míry zabývá Univerzita v Nottinghamu, a to jak termickým rozkladem, solvolýzou, tak i aktivací povrchu recyklovaných uhlíkových vláken v rámci významných projektů, a je prakticky lídrem v této oblasti. Praxí se zde zabývá firma ELG Carbon Fibre Ltd. Avšak poslední roky jde do popředí Německo, kde se spojily nadnárodní koncerny jako Boeing a BMW vzhledem k jejich budoucí vizi použití materiálů s uhlíkovým vláknem a buduje se zde recyklační zařízení vedené firmou SGL Group. V Německu rovněž vzniklo seskupení mnoha mezinárodních společností včetně Airbus Company v tzv. CFK Valley. Všeobecný přehled společností, které se již recyklací zabývají, včetně jejich kapacit, používaných procesů a výstupů, je zobrazen níže v tabulce (tab. 1) [6-10].

V České republice se recyklací kompozitů s uhlíkovým i jiným vláknem zabývá oficiálně jediná firma MSV STUDÉNKA s.r.o. v Bílovci nedaleko Ostravy, kde je laboratorní linka na termický rozklad a poloprůmyslové zařízení pro větší objem těchto odpadů s kapacitou přes 100 tun/rok. Většina firem, které se zabývají určitou recyklací svých odpadů, používá mechanickou úpravu (drcení, mletí), přičemž se termosetická matrice neodstraňuje a použití recyklátu je značně omezené. Výzkumem i následnou aplikací se zabývají univerzity a další organizace [3].

Ty společnosti, které se zabývají recyklací spíše poloprůmyslově či na vědecké úrovni, jsou zobrazeny v další tabulce (tab. 2).

Tab. 1 Přehled firem zabývajících se recyklací vláken, komerčně založené [10].

| Společnost/lokace  | Recyklovaný materiál   | Proces/kapacita  | Prodej recyklátu  | Web  |
|--|--|--|---|--|
| CFK Valley Stade Recycling GmbH & carboNXT GmbH Stade, Německo                               | Všechny druhy CFRP odpadu  | Pyrolýza, víc jak 1000 tun za rok, spuštěno 2011   | Mletá vlákna o velikosti 80-500 $\mu$ m. Sekaná, peletizované části 1-100 mm                                  | <a href="http://www.carbonxt.de">www.carbonxt.de</a><br><a href="http://cfk-recycling.com">cfk-recycling.com</a> |
| ELG Carbon Fibre, West Midlands, UK  | Uhlíková vlákna, prepreg, lamináty                               | Pyrolýza, 2000 tun za rok  | Sekaná, mletá, peletizovaná vlákna. Nesouvislé rohože a příze.  | <a href="http://www.elgcf.com">www.elgcf.com</a>   |
| Materials Innovation Technologies – Reengineered Carbon Fiber (MIT-RCF), Jižní Karolína, USA | Všechny druhy CFRP odpadu  | Pyrolýza, 2000 tun za rok  | Netkané válcované výrobky. Sekaná vlákna, předlisky.  | <a href="http://mitrcf.com">http://mitrcf.com</a>  |
| Reprocover, Belgie   | Termosety včetně GRP, odpad ze samotných skelných vláken         | Granulát z termosetu velikosti max. 6 mm. Mix 30% vloček ze skelných vláken s 70% termosetického granulátu, přidané pryskyřice, lisovaných za studena. | Bedny či krabice na nářadí, produkty pro železnice, truhlíky, odpadkové koše, atd.                            | <a href="http://www.reprocover.com">www.reprocover.com</a>   |
| Zajons Logistik, Melbeck (Hamburk), Německo  | Garance 100% zotavených skelných vláken.                         | Termální recyklace, 60 000 tun za rok  | Používá se do cementářských pecí, plastová část shoří a skelný obsah se stane surovinou přidanou do cementu.  | <a href="http://www.compocycle.com">www.compocycle.com</a>   |
| Procotex, Dottignies, Belgie<br>Apply Carbon, Languidic, Francie                             | Samotná vlákna, uhlíková, aramidová, přírodní vlákna, PEEK, atd. | Přesně definovaná velikost recyklátu. Od roku 2014.  | Mletá vlákna od 75 $\mu$ m a sekaná uhlíková vlákna do 120 mm. Aramidová sekaná od 0,25 do 120 mm. Další typy | <a href="http://en.procotex.com">http://en.procotex.com</a>  |



Tab.2 Polokomerční recyklace [10].

| Společnost/lokace                                 | Recyklovaný materiál                               | Popis stavu  | Web  |
|---|--|--|--|
| Extreme EcoSolutions,<br>Nizozemí                 | Recyklace GRP včetně celých produktů (čluny, atd.) | Sbírají odpad, řeší logistiku. Odpad drtí a melou na prach. Ten se vozí do Norska na recyklaci.  | <a href="http://extreme-ecosolutions.com">http://extreme-ecosolutions.com</a>  |
| Carbon Fibre Recycle Industry Co Ltd,<br>Japonsko | Odpad z CFRP                                       | Termální rozklad vlastním spalováním, předpoklad 1080 tun za rok.  | <a href="http://698.jp/cfri">http://698.jp/cfri</a>                            |
| Global Composites Recycling Solutions, UK         | Recyklace GRP a skelných vláken                    | Mix recyklátu a polymeru aplikován do betonu, může být použito na pražce, zastávky a další konstrukční prvky.  | <a href="http://www.ecopolycrete.com">www.ecopolycrete.com</a>                 |
| Hambleside Danelaw,<br>UK                         | Recyklace GRP                                      | Vyvinuli proces mechanické recyklace GRP na určité délky. Aplikace plněných termosetů a termoplastů z recyklátu do stavebnictví, experimentálně na použití vláken do betonu a do pryže pro zlepšení vlastností těchto materiálů. | <a href="http://www.hambleside-danelaw.co.uk">www.hambleside-danelaw.co.uk</a> |
| Karborek RCF, Puglia,<br>Italy                    | Odpad z CFRP                                       | Pyrolýza se získkem energie, produkce sekaných/mletých vláken. Kapacita až 1500 tun za rok. Produkce plánovaná od roku 2015.   | <a href="http://www.karborekrcf.it">www.karborekrcf.it</a>                     |

Proč se vlastně řeší recyklace? Na výrobu uhlíkových vláken se spotřebuje vysoké množství energie, která se s nízkými náklady na recyklaci zachová. Hlavním důvodem je však snížení množství odpadu, které se uchovává na skládkách nebo se spaluje za účelem zisku tepelné energie.

Navíc do roku 2025 má být ukončen provoz bezmála 8 500 komerčních letadel, z nichž každé obsahuje 20 tun CFRP. V Evropě a USA se ročně vyprodukuje přibližně 3 000 tun odpadu z kompozitů plněných uhlíkovým vláknem [3,7,10].

### 3.2 Likvidace kompozitních materiálů

Existuje řada způsobů, jak s odpady z vláknových termosetických kompozitních materiálů systémově nakládat s cílem jejich fyzického odstranění. Některé možnosti jsou popsány v následujících kapitolách.

V oblasti likvidace se jedná zejména o:

#### **Skládkování**

Výhoda skládkování je bezesporu v nejlevnějším a nejjednodušším způsobu likvidace odpadu a v rychlosti odvozu a ukládání různými službami.

Obecnými nevýhodami skládkování odpadu jsou velká ekologická zátěž do budoucna, ztráta recyklovaných surovin, vysoká pravděpodobnost znečištění půdy a podzemních vod, zápach v okolí, úlet lehkých odpadků (plasty, papír), tvorba tzv. „mrtvých území“ a v neposlední řadě i blokace pozemku, který by se dal využít jiným způsobem.

#### **Spalování odpadu**

Výhodou spalování odpadu je zmenšení objemu odpadu (původní objem versus zbylý popel a škvára). Je možné spálením získat energii (obvykle tepelnou), a tím uspořit energetické suroviny, například při výrobě tepla.

Nevýhodou při spalování může být vznik škodlivých látek, které unikají do ovzduší. Spálením se odpad změní do jiné formy, která se liší nejen objemem, ale i složením. Právě nevhodné složení vzniklého odpadu může zapříčinit, že spalování není tak vhodné, jak se zdá, a to z důvodu koncentrace těžkých kovů, které ohrožují životní prostředí více než původní odpad. Spálením se nenávratně připravujeme o možnost využití tohoto odpadu v budoucnosti.

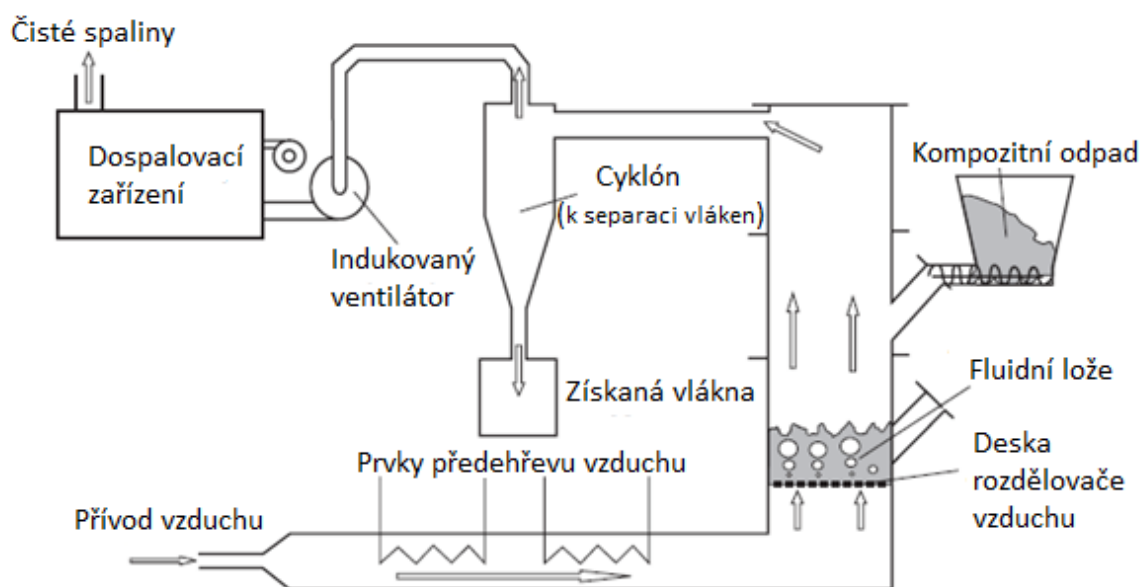
Metody recyklace již nelze popsat tak jednoznačně. Je zde nutno vycházet z konkrétního typu odpadu a způsobu jeho využití. V této souvislosti připadá v úvahu zejména materiálové využití, kdy dochází obvykle po mechanické redukci ke snížení velikosti odpadu (řezání, drcení, mletí, roztloukání apod.) a k přímému opětovnému využití takto vzniklých částí (vláken, vaty, prachu, granulátu apod.). Další možností je energetické využití, kdy obvykle při tepelném zpracování odpadu vznikají produkty (plyny, oleje apod.) určené pro okamžité nebo jiné následné energetické využití [3].

### 3.3 Termický rozklad

Kombinaci materiálového a energetického využití představují následující procesy recyklace.

#### Fluidní procesy

Vstupní materiál se zredukuje na částice o velikosti desítek milimetrů a vsype se do reaktoru na fluidní vrstvu (obr. 3), která je tvořena z křemičitého písku o velikostech částic přibližně 0,85 mm. Písek se fluiduje horkovzdušnou párou rychlostí 0,4-1 m/s při teplotách v rozmezí 450-550°C. Díky dostatečným teplotám pro dekompozici se materiál rozkládá na vlákna a zplyňovanou matici. Obojí pak proudí v plynné páře dále, kde se vlákna separují a samotné spaliny následně procházejí skrze dospalovací komoru, kde se za vysokých teplot oxidují. Zároveň je možné využít tepelnou energii pro jiné účely.



Obr. 3 Schéma fluidní lóže včetně přidaných částí zařízení [9].

Výsledná kvalita vláken vykazuje vysokou čistotu pouze s nízkou kontaminací povrchu zbytkovými polymery. Proces se dá použít jak pro skelná vlákna, tak i uhlíková, kde se liší teploty 450°C a 550°C. Nižší teplota je pro skelná vlákna, vzhledem k tomu, že tato vlákna při vyšších teplotách křehnou a mnohem rychleji ztrácí mechanické vlastnosti. Například při teplotě 650°C se pevnost sníží až o 90 % a zpětná aplikace recyklátu je díky tomu značně omezená. Uhlíková vlákna při obvyklé teplotě 550°C ztrácí pouze 20 %

pevnosti, nepodléhají oxidaci povrchu a zachovávají si povrchovou adhezi pro opětovné použití s polymery.

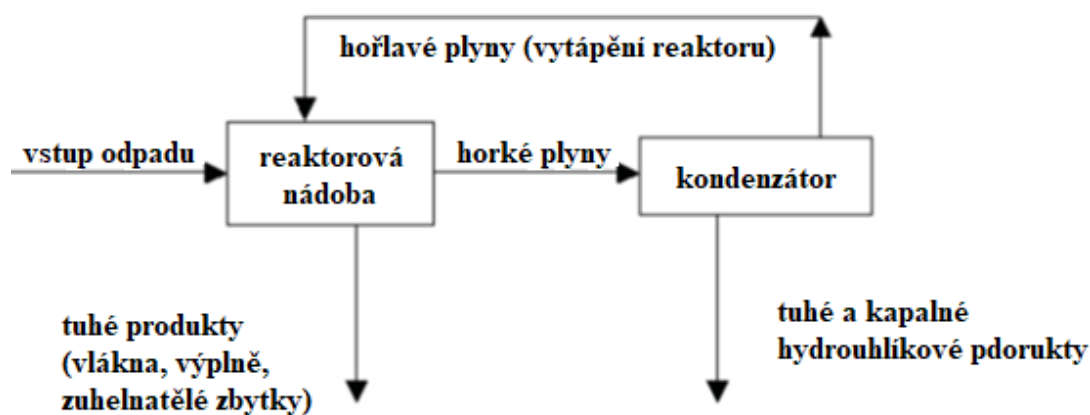
### Pyrolýzní procesy

Při zpracování pyrolýzou je materiál temperován bez přístupu vzduchu či se značným snížením jeho přístupu. Dochází k tepelnému rozkladu, kde jsou nežádoucí toxické látky obvykle tepelně rozděleny na látky snadněji upravitelné či uložitelné, filtrovatelné nebo na neškodné sloučeniny. Vzniklými produkty jsou obvykle pyrolýzní plyny, pyrolýzní oleje, tuhé zbytky zpracovávaného materiálu (prach, vlákna apod.) a uhlíkové zbytky procesu.

Pyrolýzní proces má obvykle dvě fáze, a to vlastní pyrolýzu a dále zpracování pyrolýzních produktů (např. energetické využití pyrolýzních olejů a plynů, separace zbylých částic a jejich využití (obr. 4)). Pyrolýza je obvykle ekologicky šetrnější než běžné spalování, protože méně znečišťuje ovzduší, těžké kovy se soustřeďují v tuhém zbytku a snižuje se vznik toxických oxidačních zplodin.

Při samotném procesu probíhá více dějů. Při teplotě 200-500°C nastává ve značné míře odštěpení bočních řetězců z vysokomolekulárních organických látek a přeměna makromolekulárních struktur na plynné a kapalně organické produkty a pevný uhlík. Této oblasti se také říká oblast tzv. suché destilace [10-12].

Ve fázi tvorby plynu v oblasti teplot 500-1200°C dochází k dalšímu štěpení a transformacím produktů vzniklých suchou destilací. Přitom z pevného uhlíku i kapalných organických látek vznikají stabilní plyny jako  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ .



Obr. 4 Schéma pyrolýzního reaktoru pro recyklaci CFRP [11].

Při pyrolýze kompozitů se volí teploty procesu v závislosti na matrici, pro polyester stačí 450°C, pro epoxidy a další pryskyřice se volí vyšší teploty, cca 500-550°C při několika-hodinovém procesu. Mechanické vlastnosti se sníží až o 25 % v závislosti na použité atmosféře. Nad teploty 600°C vlákna oxidují a snižuje se pevnost o více než 30 %.

Byla provedena termogravimetrie s následujícími výsledky. Během pyrolýzy epoxidových pryskyřic dochází k rozpadu spojů mezi aromatickými a alifatickými uhlovodíky v nejranější fázi termického rozkladu a produkci těkavých sloučenin mezi teplotami 300°C a 400°C, přičemž se uvolňuje bisfenol A, a to bez ohledu na povaze tvrdidla. V intervalu teplot 300 až 460°C dochází k nejrychlejší termální dekompozici s maximem při 420°C jak při inertní, tak i vzduchové atmosféře. K dalším dvěma hmotnostním úbytkům dochází v rozmezí teplot 460°C – 580°C a 600°C – 750°C, kdy je hmotnost totožná s objemovým zastoupením uhlíkových vláken, což znamená, že celá matrice byla zplyněna.

Výsledné pyrolýzní produkty, resp. poměr tuhých, kapalných a plyných složek byl v zásadě shodný pro teploty 400, 500, 600 i 700°C. Pyrolýzní plyny (cca 10 hm. %) obsahovaly zejména CO<sub>2</sub> a CO s uhlovodíkovými plyny o nízké výhřevnosti cca 37 MJ/kg, což je podobné topnému oleji.

Produkty pyrolýzy různých odpadů jsou značně složitější, vznikají desítky druhů sloučenin, od methanu po butan, přes benzen, toluen, styren, difenyl, dokonce kyanovodík a další. Některé typy pyrolýzy polymerů jsou uvedeny v následující tabulce (tab. 3). Tato práce se na ně dále nezaměřuje.

Tab. 3 Charakteristika polymerních matric a jejich pyrolýzních produktů [11].

| Polymer   | Atomový poměr | Pyrolýza (°C) | Zbytek/popel | Charakter kapaliny             |
|-----------|---------------|---------------|--------------|--------------------------------|
| TPU       | 1,6           | 300-370       | 5            | Alifatický/aromatický ester    |
| Polyester | 0,9           | 370-460       | 26           | Aromatická                     |
| Epoxid    | 1,1           | 370-460       | 15           | Alkyfenol                      |
| PBT       | 1,0           | 370-430       | 3            | Aromatická kyselina/alifatická |
| PET       | 0,8           | 400-460       | 11           | Aromatický ester               |
| PA6       | 1,8           | 430-490       | 0            | Alifatická                     |
| PA12      | 1,9           | 440-490       | 0            | Alifatická                     |
| PP        | 2,0           | 450-500       | 0            | Alifatická                     |
| PC        | 0,9           | 480-570       | 22           | Alkyfenol                      |
| Fenoly    | 1,0           | 450-580       | 30-50        | Methylfenol                    |
| PPO       | 0,7           | 520-580       | 54           | Fenol                          |
| PEEK      | 0,6           | 560-620       | 55           | Fenol                          |

Výzkum na University of Leeds zahrnoval pyrolýzy kompozitů při teplotách od 350°C do 800°C. Po materiálové stránce se jednalo zejména o polyesterové, vinylesterové, epoxidové a fenol-termosetické pryskyřice a dále také některé termoplasty v kombinacích s výztužemi ze skelných vláken a výplní. Poměr získaných produktů zobrazuje následující tabulka (tab. 4).

Tab. 4 Druhotné produkty a jejich poměry získané pyrolýzou různých druhů kompozitů [11].

| Vlákno | Pryskyřice            | Výplň                     | Teplota<br>(°C) | Tuhý<br>produkt<br>(% hm.) | Olej<br>(% hm.) | Plyn<br>(% hm.) |
|--------|-----------------------|---------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------|-----------------|
| Sklo   | Polyester             | CaCO <sub>3</sub>         | 500             | 45,8                       | 45,7            | 8,5             |
| Sklo   | Fenol (24%)           | MgO,<br>CaCO <sub>3</sub> | 500             | 90,2                       | 8,8             | 1,0             |
| Uhlík  | Epoxid                | Sklo                      | 500             | 67,4                       | 31,3            | 1,2             |
| Sklo   | Polyester (70-80%)    | -                         | 550             | 30,0                       | 59,4            | 10,6            |
| Sklo   | Polypropylen (60%)    | -                         | 550             | 44,8                       | 46,8            | 8,4             |
| Sklo   | Polyethylentereftalát | -                         | 550             | 74,4                       | 13,0            | 12,6            |
| Sklo   | Vinylester (30%)      | -                         | 550             | 83,4                       | 15,0            | 1,6             |

Rozklad kompozitů obvykle vynášel okolo 10 hm. % plynů, přičemž jejich výhřevnost byla relativně nízká (cca 18 MJ/kg) mimo plyny vzniklé při rozkladu kompozitů s epoxidovými pryskyřicemi, které byly bohaté na metan (výhřevnost 42 MJ/kg) a z polypropylenových termoplastických kompozitů (výhřevnost 44 MJ/kg).

Kapalné produkty obsahovaly různorodou směs organických materiálů a tento olej je využitelný jak pro energetické zhodnocení jako palivo (výhřevnost cca 30 MJ/kg), tak jako výchozí chemická surovina pro další zpracování.

Pevné produkty tvořila uhlíková a skelná vlákna, minerální výplně a zuhelnatělé zbytky po rozkladu.

Jednou z mála průmyslových realizací recyklace sklo-vláknitých kompozitních materiálů je recyklace vrtulových listů větrných elektráren, vyvíjená firmou ReFiber ApS, Dánsko. Princip zpracování je uveden na následujícím schématu (obr. 5) a spočívá v tepelném zpracování pyrolýzou při cca 600°C předem velikostně upravených dílců na max. 250 x 250 mm, kdy dojde k separaci kompozitu na plynnou složku, kapalnou složku a tuhé

zbytky, zahrnující obvykle „vláknovou vatu“, prach, kovové a další výztuhy a výplně [3,9-11].

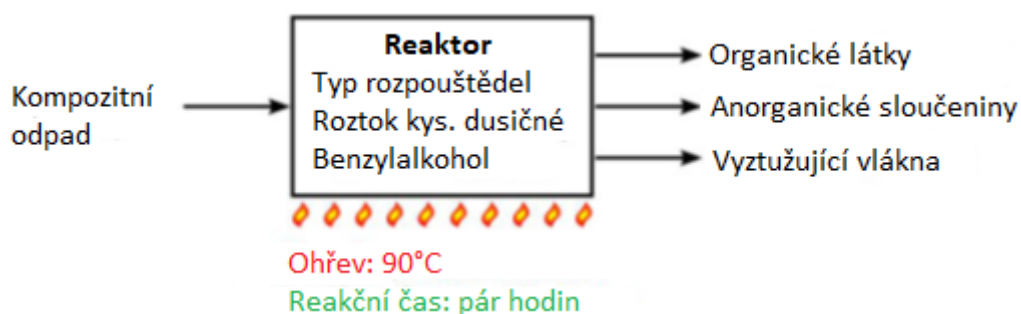


Obr. 5 Recyklace vrtulových listů větrných elektráren [3].

### 3.4 Chemická recyklace

Chemická recyklace je metoda založená na rozkladu původního materiálu na jednotlivé složky za použití rozpouštědel. Tato metoda je v praxi použitelná, ale má své nevýhody. K nejvýznamnějším v tuto chvíli patří zejména problematičnost a nebezpečnost pro životní prostředí a také značná zdravotně-hygienická závadnost. Z technologického hlediska je celý proces zdoluhavý a jeho účinnost je závislá na vhodné volbě rozpouštědel včetně nastavení technologických podmínek – teplota a někdy i tlak.

Dalším typem chemické recyklace je tzv. solvolýza, která se dá opět použít pro různé kompozity vyztužené vlákny. Figurují zde dva typy procesu, nízkoteplotní a blízko či superkritická solvolýza. Při solvolýze se v reaktoru vlivem solventů za zvýšené teploty a dostatečného času rozkládá polymerní matrice kompozitu na monomery a vlákna (obr. 6). Unikátní řešení na výstupu téměř nezmění mechanické vlastnosti recyklátu, případně se velice blíží panenským vláknům.

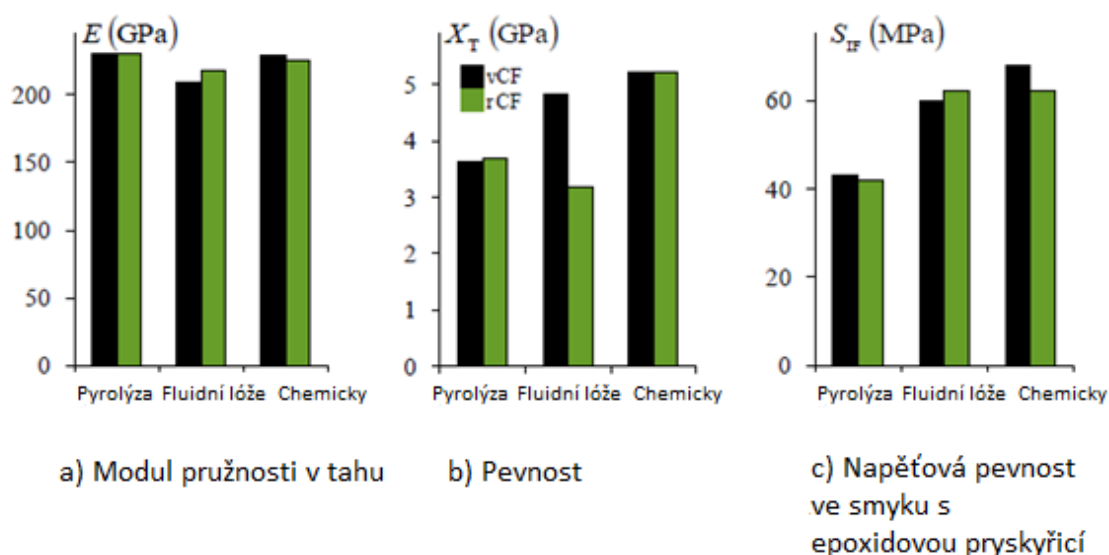


Obr. 6 Schéma reaktoru chemické recyklace CFRP [12].



Blízko či superkritická solvolýza je obdobný proces s tím rozdílem, že děj probíhá za zvýšeného tlaku okolo 200-250 barů a vyšší teploty 400°C. Výhodou je značně rychlejší dekompozice, což se v praxi může využít v průmyslovém měřítku. Na druhou stranu proces má i své nevýhody s ohledem na ekonomickou stránku. Každý druh polymeru potřebuje pro svou dekompozici konkrétní typy solventů, jako jsou například voda, metanol, etanol, aceton a propanol, které nejsou levné, a je nutné měnit i technologické nastavení teplot, tlaků a časů. Použité solventy obsahující rozložené polymery se musí dále zpracovat, aby se daly opět procesně použít, což opět znesnadňuje aplikace v průmyslovém měřítku.

Níže je uvedeno srovnání diskutovaných druhů recyklací s ohledem na výsledné mechanické vlastnosti uhlíkových vláken (obr. 7). V prvním grafu je porovnán modul pružnosti v tahu třech typů – pyrolýzy, fluidní lóže a chemického způsobu. Černé sloupce znázorňují panenská uhlíková vlákna, původní. Recyklované uhlíkové vlákno je vyjádřeno v sloupci zeleném. Následuje porovnání pevností a v posledním grafu i napěťová pevnost ve smyku s epoxidovou pryskyřicí. Každá aplikace recyklátu si přeje konkrétní kvalitu mechanických vlastností. Pokud by byla aplikace zaměřená více na napěťovou pevnost ve smyku v epoxidové pryskyřici, včetně minimálních hodnot okolo 200 GPa modulu pružnosti v tahu, pak se jako ideální proces jeví fluidní lóže.



Obr. 7: Srovnání mechanických vlastností různých typů recyklací kompozitů [13,14].

Níže v tabulce (tab. 5) jsou dále uvedeny změny mechanických vlastností v číslech na konkrétních typech vláken různých výrobců a u konkrétních subjektů recyklací [11,12,15,16].

Tab. 5 Porovnání mechanických vlastností po recyklaci CFRP různých provozů [16].

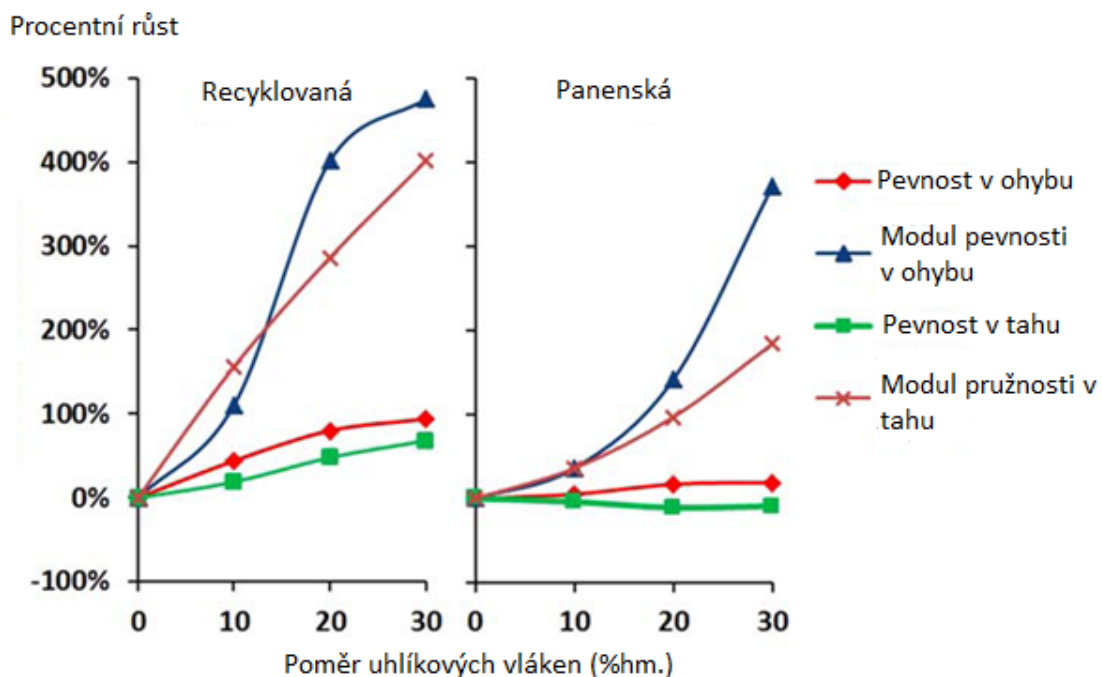
| Proces       | Provoz<br>recyklace                        | Typ vláken    | E (GPa) <sup>+</sup> | X <sub>T</sub> (GPa) <sup>+</sup> | S <sub>IF</sub> (MPa) <sup>+</sup> |
|--------------|--|---------------|----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Pyrolýza     | RCFL (2009) <sup>(1)</sup>                 | Hexcel AS4    | 231 (+0,4%)          | 3,69 (+2%)                        | 42 (-2%)                           |
|              | Meyer et al.(2009)                         | Toho HTA      |                      | 3,57 (-4%)                        |                                    |
|              | Karborek (1999) <sup>(2)</sup>             | Toray T800    | 222 (-12%)           | 4,62 (-10%)                       | 99 (+41%)                          |
|              | Lester et al. (2004)                       | Grafil 34-700 | 210 (-13%)           | 3,29 (-20%)                       |                                    |
| Fluidní láže | Jiang et al. (2008);<br>Wong et al. (2007) | Toray T600S   | 218 (+4%)            | 3,18 (-34%)                       | 62 (+3%)                           |
| Chemicky     | Allfred et al. (2001)                      | Hexcel AS4    |                      | 3,37 (-9%)                        |                                    |
|              | Pinero-Hernanz et<br>al. (2008)            | Toray T600S   | 205 (-15%)           | 4,00 (-2%)                        |                                    |
|              | Jiang et al. (2009)                        | Toray T700S   | 225 (-2%)            | 5,20 (-0,3%)                      | 62 (-9%)                           |

(+) Hodnoty v závorkách reprezentují rozdíl od panenských vláken.  
 (1) Mechanické vlastnosti zjištěné Connorem (2008).  
 (2) Mechanické vlastnosti zjištěné Hailem a kol. (2009).

### 3.5 Mikrovlnné záření

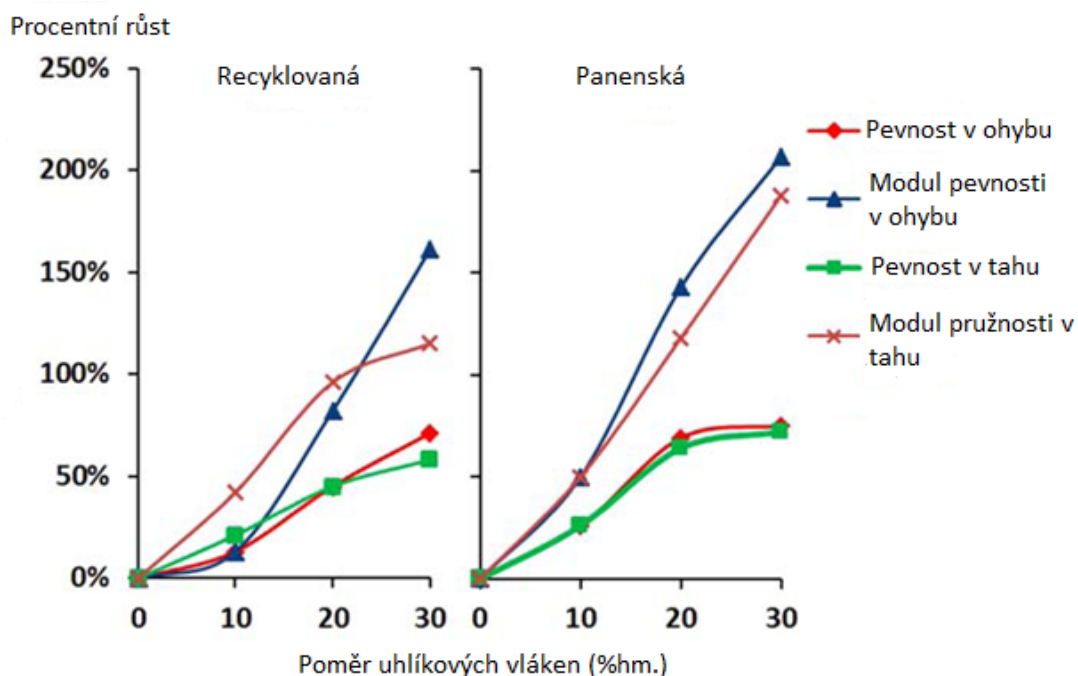
Recyklace kompozitů s uhlíkovým vláknem je možná i díky mikrovlnnému záření. Na univerzitě v Severní Dakotě proběhl výzkum, kdy odpad z termosetických kompozitů s uhlíkovým vláknem byl nařezán na přibližné kostky o objemu 9 mm<sup>3</sup>. Vsázka o hmotnosti 250 g byla vložena do mikrovlnné trouby CEM MAS 7000 za rozdílných teplot (400, 500 a 600°C) po dobu výdrže 30 minut, přičemž z důvodu ochrany proti oxidaci samotných vláken se použil dusík proudící do pracovního prostoru. Dusík rovněž napomáhá k aktivaci povrchu pro zachování adhezivních vlastností a zvyšuje přítomnost O<sub>2</sub> na povrchu vláken, a proto není třeba následná povrchová úprava pro aplikaci zpět do polymerních matric. Ideální teplota byla rovněž 500°C jako kompromis mezi zbytkovým množstvím pryskyřice a poškozením textilie.

Následovala aplikace recyklátu do polypropylenu a nylonu a porovnály se mechanické vlastnosti S 10, 20 a 30 hm. % zastoupení vláken v plněném polymeru s mechanickými vlastnostmi plněných polymerů vlákny panenskými. Z grafů níže (obr. 8) je jasně patrné, že recyklovaná vlákna ještě dokonce zvyšují určité vlastnosti oproti vláknům panenským. Při obsahu nad 10 hm. % je jejich použití více než zajímavé s ohledem na aplikaci v různých odvětvích.



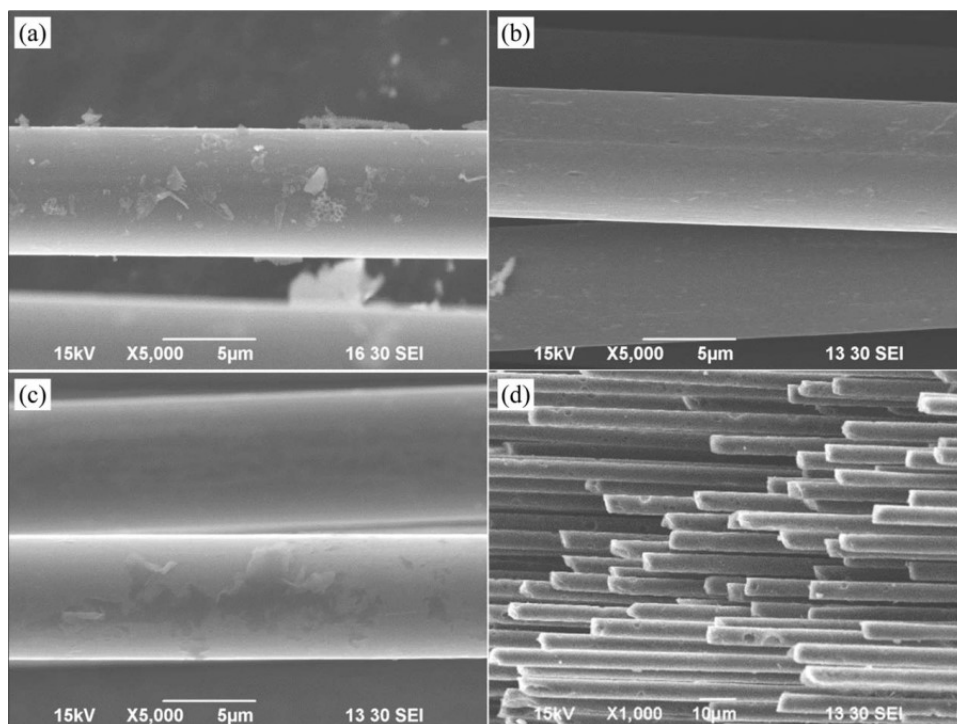
Obr. 8 Srovnání mechanických vlastností recyklovaných a panenských vláken plněného polypropylenu [8, 17].

Další graf (obr. 9) je podobou křivek mírně odlišný a jedná se o plnění nylonu, který je rovněž průmyslový polymer.



Obr. 9 Srovnání mechanických vlastností recyklovaných a panenských vláken plněného nylonu [8, 17].

Recyklovaná vlákna byla zkoumána také pomocí řádkovací elektronové mikroskopie (SEM) za různých teplot a řešila se kvalita povrchu (obr. 10). Viditelně nejlépe a nejbližší původním vláknům se jeví obrázek (b), i když jsou zde přítomny zbytky epoxidové matrice, ale vlákna nejsou poškozena.



Obr. 10 Výsledky ze SEM recyklovaných uhlíkových vláken z CFRP za použití mikrovlnného záření. (a) 400°C, (b) 500°C, (c) a (d) 600°C [8].

Výsledkem jsou různé možnosti použití nepoškozených vláken recyklovaných pomocí mikrovlnného záření pro konkrétní mechanické vlastnosti vybraných plněných polymerů. Není nutný rovněž mezikrok úpravy povrchu vláken pro lepší adhezi [8,14,17-18].

### 3.6 Mechanická recyklace

Mechanickou recyklací se docílí objemové redukce materiálu. Smyslem úprav je objemové přetvoření odpadu do formy, kdy jej lze dále využít ať už jako výplňový, stavební či jiný materiál, nebo jako druhotnou surovinu. Používají se nejrůznější technologie, od prostého řezání, lisování, přes mletí, drcení, roztloukání, apod.

V případě odpadu z termosetických kompozitů je situace značně komplikovaná jak pevností a tvrdostí materiálu, tak i různorodostí materiálové skladby (mnohdy kombinované

s jinými výplňovými a výtuznými díly) a zejména objemové rozličnosti odpadu. Kompozitní materiály, vyztužené uhlíkovými, ale také aramidovými či skelnými vlákny, lze klasifikovat jako špatně obrobitelné, používá se zejména řezání (diamantové a tvrdo-kovové kotouče), a to na velikost cca 50-100 mm. Jiné technologie, jako dělení laserem nebo vodním paprskem, se v této fázi nepoužívají z finančních i mobilních důvodů [3].

#### **4 Technologický proces termického rozkladu uhlíkových kompozitů**

Mezi základní technologické parametry procesu zpracování patří zejména:

- způsob umístění kompozitní vsázky v reaktoru,
- závislost teploty zpracování na čase,
- vhodná teplota zpracování  $T_z$ ,
- délka časové výdrže na teplotě  $T_z$ ,
- typ atmosféry při zpracování.

Termický proces byl zčásti popsán v předešlé kapitole. Tato technologická část zmiňuje některá úskalí, se kterými se dá v praxi setkat a která jsou stěžejní pro správné nastavení vstupních podmínek úspěšné recyklace.

Principem zpracování kompozitního materiálu při termickém rozkladu je jeho expozice v prostředí s dostatečně vysokou teplotou, při které dojde ke zplynování matrice, aniž by došlo k procesu hoření kompozitního materiálu a uvolnění zbývajících částí kompozitů (vlákna, tkaniny nebo další složky). Proces probíhá v uzavřeném prostoru, ve kterém je snížen přísun okysličovadla nebo vytvořena interní atmosféra dávkováním dusíku, argonu či jiného plynu.

Teplota úzce souvisí s typem matrice kompozitu, jejím zvýšením při zpracování dochází k degradaci vyztužených vláken.

Vsázka se velikostně volí dle konkrétního typu pecního zařízení na termický rozklad kompozitu. Technologická část je úzce zaměřena na komorové pece s cirkulací vnitřní atmosféry. V případě kontinuálních pecí je na rozmístění vsázky kladen mnohem menší důraz, než je tomu v komorových pecích. Zde je třeba brát zřetel na správnou cirkulaci atmosféry, vsázka by měla být pórovitá, vzdušná, aby nevznikala místa, kde se mohou hromadit výbušné směsi plynů, jak bude popsáno dále.

Doba zpracování závisí na rozměrech (zejména tloušťce) kompozitu, množství zpracovávaného materiálu a jeho uspořádání v reaktoru. Vzhledem ke skutečnosti, že teplota zpracování bývá teplotou, kdy dochází k částečné degradaci vláknové výztuže, také prodlužování výdrže na teplotě zpracování může vést k většímu poškození vyztužených vláken.

V neposlední řadě se rozlišuje použití atmosféry při zpracování. Používá se klasická vzdušná atmosféra, kdy při větším množství materiálu může dojít v některých místech za zvýšených teplot k exotermické reakci, čímž se lokálně zvýší  $T_z$  nad požadovanou teplotu a recyklát začne hořet, což zpustí řetězovou reakci, a proces se nedá kontrolovat. Negativním dopadem jsou vypálená vlákna a poškozený recyklát. Proto je nutné rovněž stanovit vhodný nárůst teplot za určitou dobu, aby nedocházelo k příliš rychlé dekompozici materiálu a nevznikaly nekontrolované procesy.

Druhou možností je použití inertní atmosféry dusíku či argonu nebo jiných plynů. Jejich dávkováním se zabrání zahoření vláken a dle některých výzkumů přítomnost dusíku funguje jako reaktivace povrchu recyklovaných uhlíkových vláken rovnou při procesu recyklace tohoto kompozitu. Odpadá tím následná úprava adhezivních vlastností pro další aplikace zpět do termosetických či jiných materiálů.

Je důležité, aby správně cirkulovala vnitřní atmosféra vzhledem k uložení vsázky a nevznikala místa, kde při určité teplotě začíná hromadění výbušných směsí, které mohou překročit mez výbušnosti a rovněž spustit exotermickou reakci, nemluvě o bezpečnosti procesu.

Technologie teplotního rozkladu byla testována i pro další typy kompozitního materiálu, například uhlík – polyfenylensulfid nebo uhlík-bismaleimid a další. Lze uvést, že základní etapy tepelného rozkladu se příliš neměnily. Je pochopitelné, že je významná teplota zpracování, která se bude lišit podle typu polymerní matrice. Tuto teplotu je vhodné laboratorně vždy odzkoušet v malém měřítku.

Druhotným produktem termického rozkladu kompozitu jsou pyrolýzní oleje a plyny, které mají dobrou výhřevnost a dají se energeticky využít, jak bylo zmíněno dříve v kapitole o pyrolýze. V případě použití dospalovacího zařízení vyšších teplot cca 1200°C za hlavní peci nejsou tyto produkty řešeny. Není to ani obsahem této práce, nicméně je důležité se o tom zmínit s ohledem k různým možnostem využití [3,11,18,19].

## 5 Praktická část

V praktické části se práce zabývá recyklací kompozitu plněným uhlíkovým vláknem s epoxidovou matricí. Pro výrobu kompozitové desky byla použita uhlíková tkanina TOR000102 s označením CC200P-100 od výrobce Toray, na kterou byl použit konkrétní typ uhlíkových vláken typu TORAYCA T300 s některými uvedenými vlastnostmi níže (tab. 6).

Tab. 6 Tabulka vlastností uhlíkových vláken použitých pro vstupní kompozitní desku [20].

| Vlastnosti      | Hodnota                | Testovací metoda |
|-----------------|------------------------|------------------|
| Pevnost v tahu  | 3 530 MPa              | TY-030B-01       |
| Modul pružnosti | 230 GPa                | TY-030B-01       |
| Prodloužení     | 1,5 %                  | TY-030B-01       |
| Hustota         | 1,76 g/cm <sup>3</sup> | TY-030B-02       |
| Průměr vlákna   | 7 μm                   | -                |

Deska epoxid-uhlík byla vyrobena ve spolupráci VŠB-TU Ostrava a UTB Zlín. Ta se následně rozřezala kotoučovou bruskou na pásy o rozměrech 300x30 mm, které se dle nastavení různých technologických parametrů recyklovaly na laboratorní lince ve firmě MSV STUDÉNKA s.r.o. Následovalo zkoumání povrchu a struktury pomocí elektronového mikroskopu.

### 5.1 Termická recyklace

Jak již bylo zmíněno v kapitole o technologiích, je několik stěžejních parametrů recyklace, které mění výsledky, a tím i úspěšnost a perspektivu tohoto konkrétního tepelného procesu. A právě na tuto problematiku se praktická část zaměřila.

Jedná se zejména o různé nastavení teploty termické recyklace, doby výdrže na teplotě a použití atmosféry dusíku nebo vzdušné. Konkrétní parametry jsou zobrazeny v následující tabulce (tab. 7).



Tab. 7 Tabulka zvolených parametrů pro termickou recyklaci.

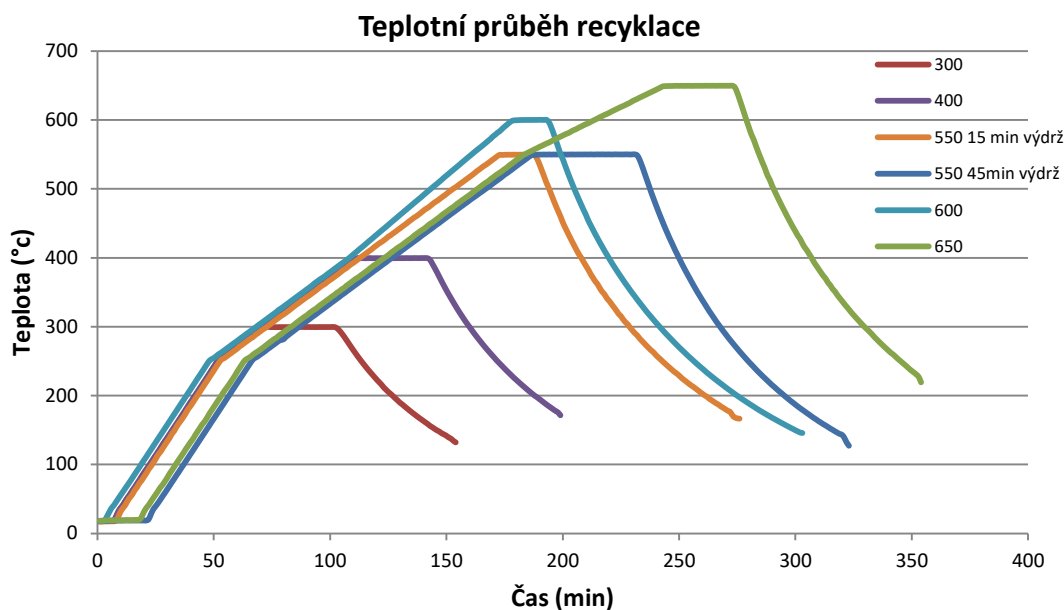
| Teplota (°C) | Atmosféra |                | Výdrž na teplotě (min.) |    |    |    |
|--------------|-----------|----------------|-------------------------|----|----|----|
| 300          | -         | N <sub>2</sub> | 30                      |    |    |    |
| 400          | -         | N <sub>2</sub> | 30                      |    |    |    |
| 550          | vzduch    | N <sub>2</sub> | 15                      | 45 | 15 | 45 |
| 600          | -         | N <sub>2</sub> | 30                      |    |    |    |
| 650          | -         | N <sub>2</sub> | 30                      |    |    |    |

Zdrojem dusíkové atmosféry byl generátor dusíku NGP40 firmy Atlas Copco. Dusík s čistotou min. 4N proudil rychlostí min. 310 l/hod a při tlaku 3 kPa.

Recykláty byly v další fázi zkoumány pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu Vega3 SBU firmy TESCAN ve vysokém vakuu v módu sekundárních elektronů. Zjišťovaly se strukturní a povrchové změny, které mohly vzniknout oxidací, zahořením či jinými reakcemi v čase delší expozice nebo použitím různé atmosféry. Na druhé straně se zkoumaly přítomné zbytky polymerní matrice při nedostatečné teplotě dekompozice či při krátké výdrži na teplotě.

Z každého procesu byl zachycen teplotní průběhový graf (obr. 11). Při teplotě cca 250°C se zpomaluje ohřev z důvodu primárního stádia dekompozice polymerní matrice, které končí okolo 440°C, následuje stádium sekundární dekompozice až do teplot cca 540°C.

Vzorek desky měl tloušťku přibližně 2,5 mm, pokud by se jednalo o vsázku s většími tloušťkami materiálu, bylo by vhodné rychlost ohřevu dále snížit a také zvýšit čas výdrže na teplotě.



Obr. 11 Teplotní křivky procesu termické recyklace pro teploty 300, 400, 550, 600 a 700 °C.

Ochlazování probíhalo co nejrychleji na teplotu 25°C. Vzorky se z pece vytahovaly pod teplotou 200°C a dále se nechaly zchladit okolním vzduchem.

## 5.2 Strukturní analýza

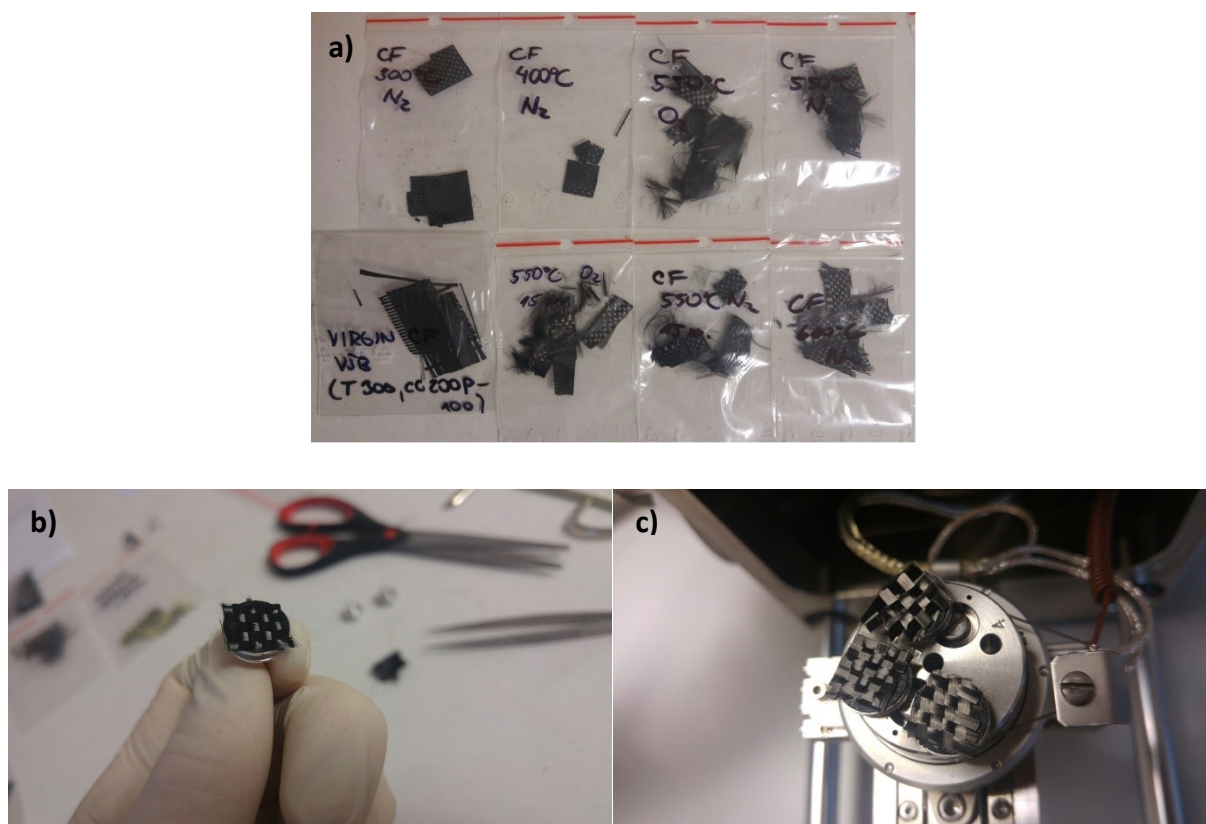
Po ukončení recyklace se vzorky přestříkly lakem na vlasy k zamezení fibrilace při samotné manipulaci a pro přípravu vzorku pro elektronovou mikroskopii.

Recyklovaná tkanina byla nastříhána na vzorky o velikosti cca 10x10 mm, vyjmuly se vnitřní vrstvy a ty se uložily každá zvlášť na lepivý uhlíkový terčík, který byl přilepen k hliníkovému stubu, aby vzniklo vodivé spojení s pracovní částí (obr. 12).

Z následujících snímků (obr. 13-18) byly změřeny průměry jednotlivých vláken, které jsou uvedeny v tabulce (tab. 8) níže. Byly naměřeny průměrné hodnoty ze tří vláken z každého procesu při zvětšení 5000x.

Při nízkých teplotách recyklace (300 a 400°C) byl zaznamenán nárůst průměru vlákna, což pravděpodobně souviselo v přítomnosti ne zcela odstraněné pryskyřice. Naopak při vysokých teplotách docházelo ke ztrátě objemu uhlíkového vlákna. Nejlepších výsledků bylo

dosaženo u vzorku termicky recyklovaného při teplotě 550°C po dobu 15 min v atmosféře dusíku. Zde se průměr recyklovaného vlákna blížil průměru vlákna panenského.



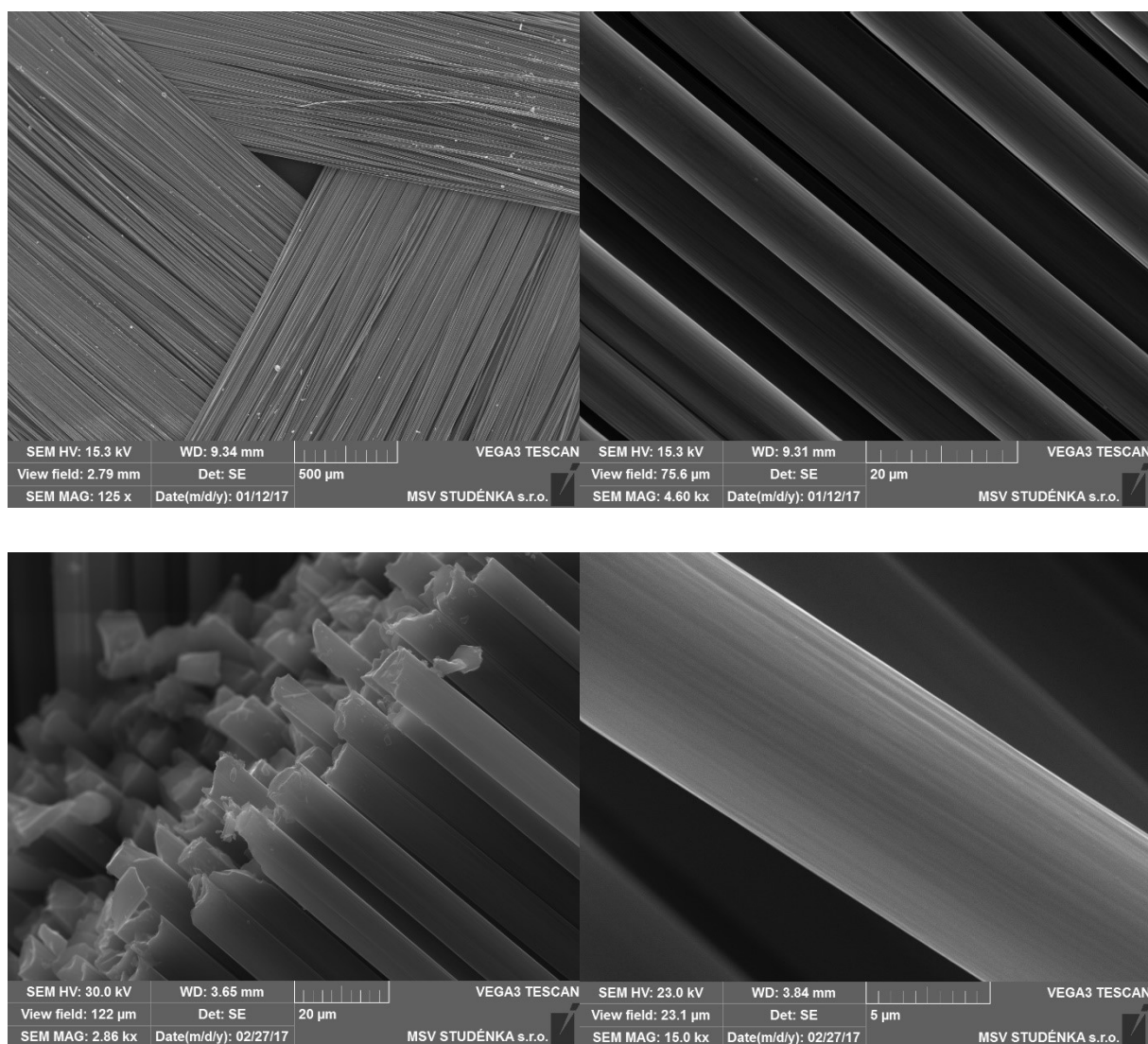
Obr. 12 Příprava vzorků pro elektronovou mikroskopii: a) soubor vzorků pro SEM analýzu, b) lepení vzorků na stub, c) umístění vzorků do držáku SEM.

Tab. 8 Porovnání průměrů vláken po recyklaci konkrétních procesů.

| Vzorek uhlíkového vlákna   | Průměr vlákna – průměrná hodnota ( $\mu\text{m}$ ) |
|----------------------------|--|
| Panenské vlákno            | 7,28   |
| 300°C 30min N <sub>2</sub> | 8,20   |
| 400°C 30min N <sub>2</sub> | 8,08   |
| 550°C 45min vzduch         | 6,61   |
| 550°C 45min N <sub>2</sub> | 6,76   |
| 550°C 15min vzduch         | 6,87   |
| 550°C 15min N <sub>2</sub> | 7,15   |
| 600°C 30min N <sub>2</sub> | 5,2  |

### 5.2.1 Panenské vlákno před recyklací

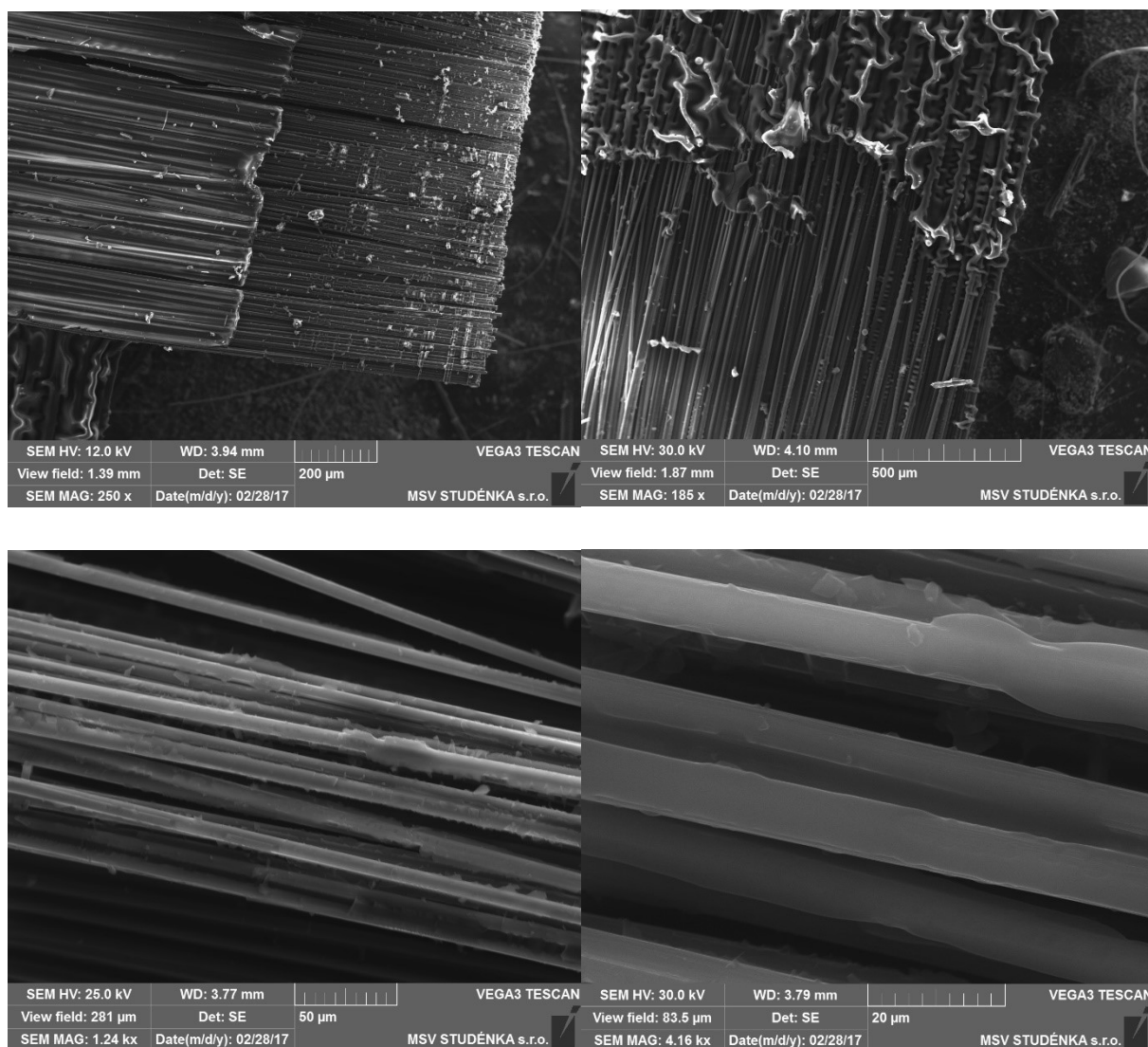
Pro správné porovnání byl zdokumentován vzorek tkaniny, z které byly vyrobeny kompozitní desky prosycením epoxidovou pryskyřicí, a ty byly následně recyklovány. Povrch i průměr jednotlivých vláken byl brán jako ideální případ, ke kterému se směřovalo i po recyklaci (obr. 13).



Obr. 13 Panenská uhlíková vlákna v SEM.

### 5.2.2 Termická recyklace při teplotě 300°C v atmosféře N<sub>2</sub>

Při tepelném rozkladu na teplotě výdrže 300°C je patrné, že došlo pouze k částečnému termickému rozkladu polymerní matrice. Proces je jasně nedostatečný, na povrchu jsou vidět zbytky pryskyřice (obr. 14).

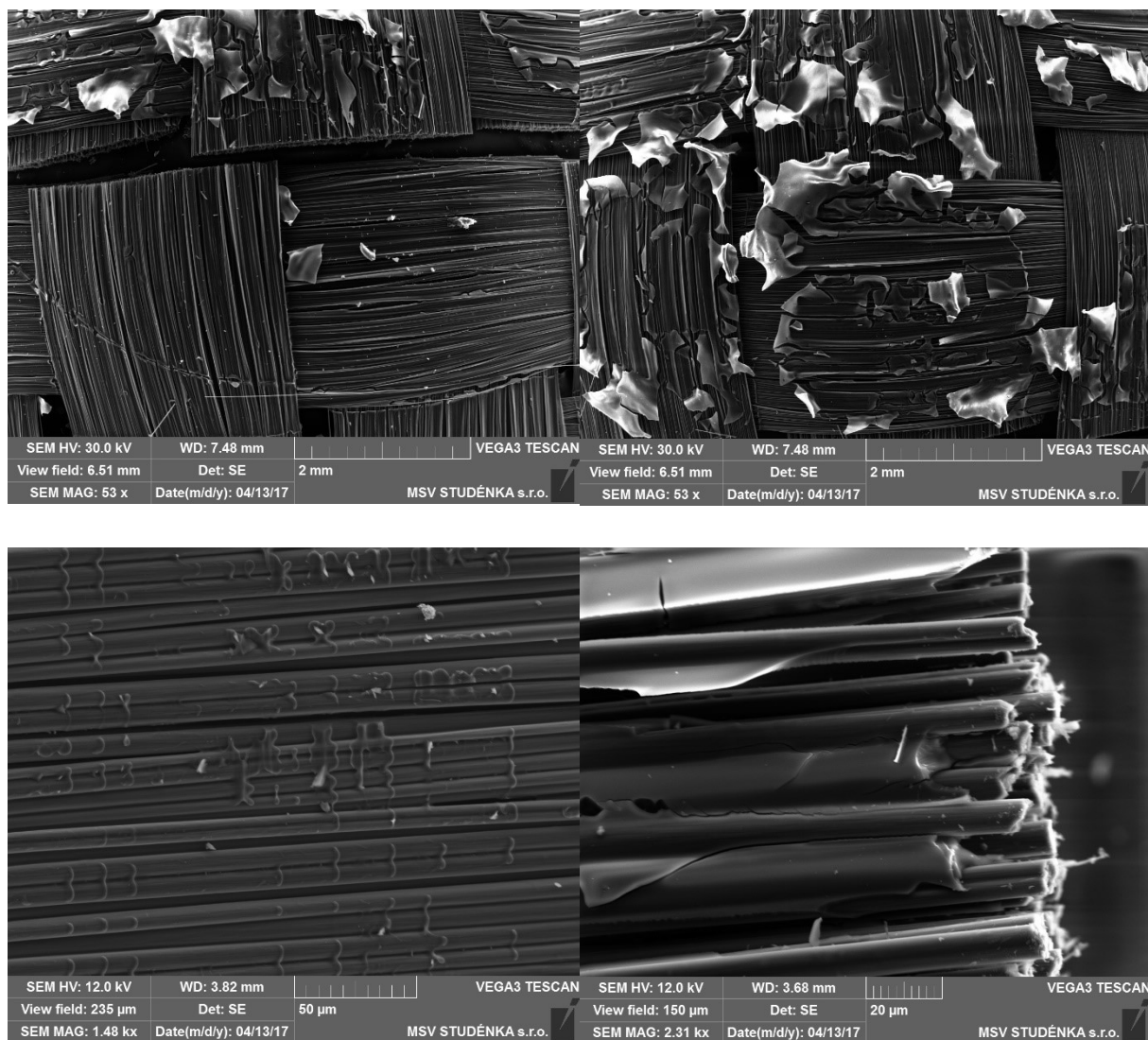


Obr. 14 Uhlíková vlákna recyklovaná s výdrží 30 minut na teplotě 300°C s použitím dusíkové atmosféry.



### 5.2.3 Termická recyklace při teplotě 400°C v atmosféře N<sub>2</sub>

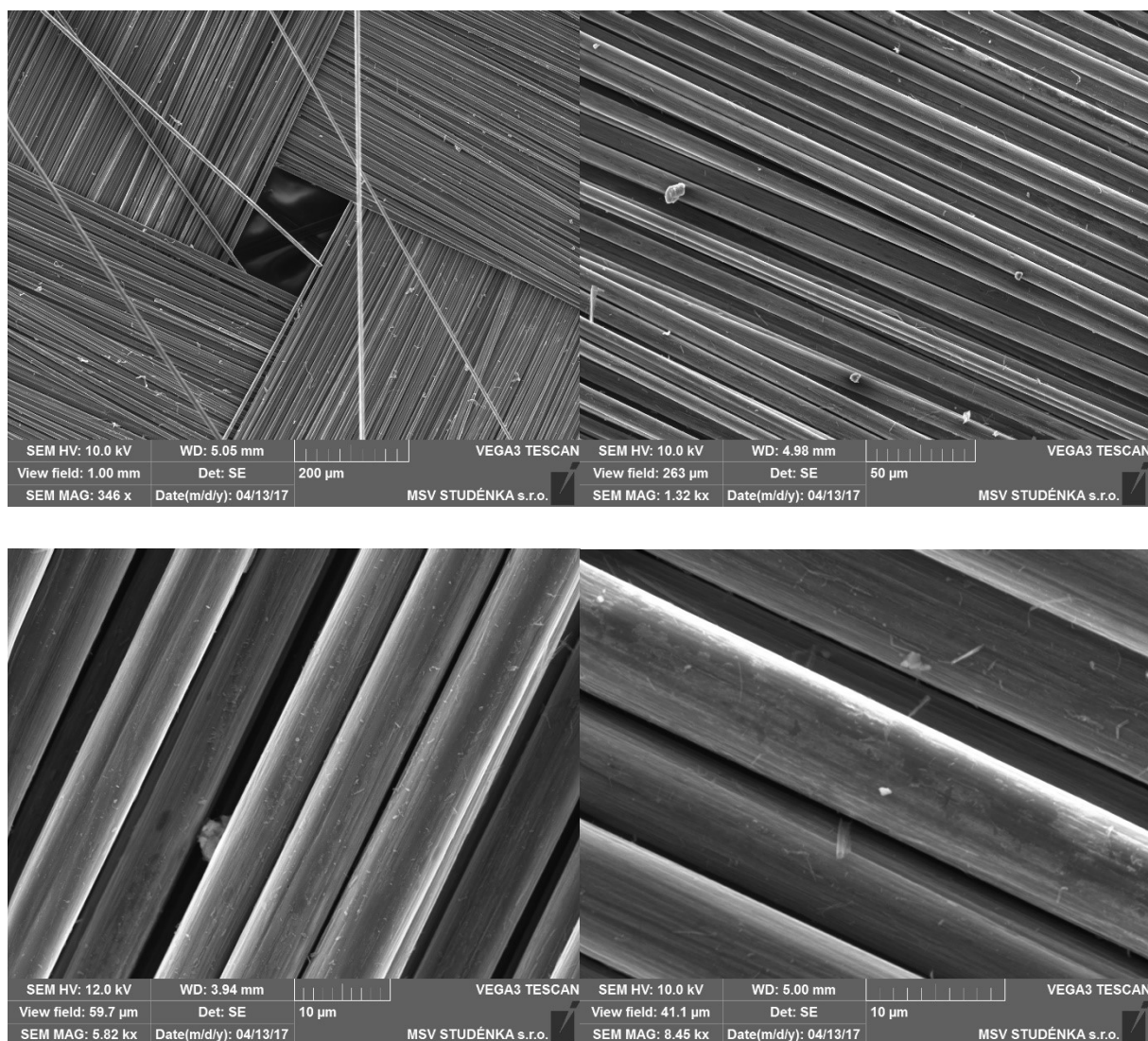
Překročením teploty primární dekompozice matrice a kritických hodnot okolo teploty 320-370°C došlo k značnému vývinu spalín. Z toho vyplývá, že poměr matrice vůči vláknům je menší než v případě pracovní teploty 300°C. Výsledek je patrný i na snímcích níže. Stále je ovšem hodnota teploty zpracování a délka její výdrže nedostatečná k ideálnímu vzhledu a struktuře vláken (obr. 15).



Obr. 15 Uhlíková vlákna recyklovaná s výdrží 30 minut při teplotě 400°C s použitím dusíkové atmosféry.

#### 5.2.4 Termická recyklace při teplotě 550°C v atmosféře vzduch po dobu 45 minut

Bylo dosaženo stěžejní teploty, která se v mnoha zdrojích zdá být ideální pro termickou recyklaci kompozitů typu epoxid-uhlík. Z fotografií je patrné, že polymerní matrice je obtížně nalezena. Ovšem druhou roli hraje i délka výdrže na teplotě, která v tomto případě je příliš dlouhá a důsledkem je fibrilace i částečná oxidace vláken. Další roli hraje i použití atmosféry, která je v tomto případě vzdušná. Tím může dojít k exotermické reakci v průběhu termického rozkladu a znehodnocení vlákna (obr. 16).



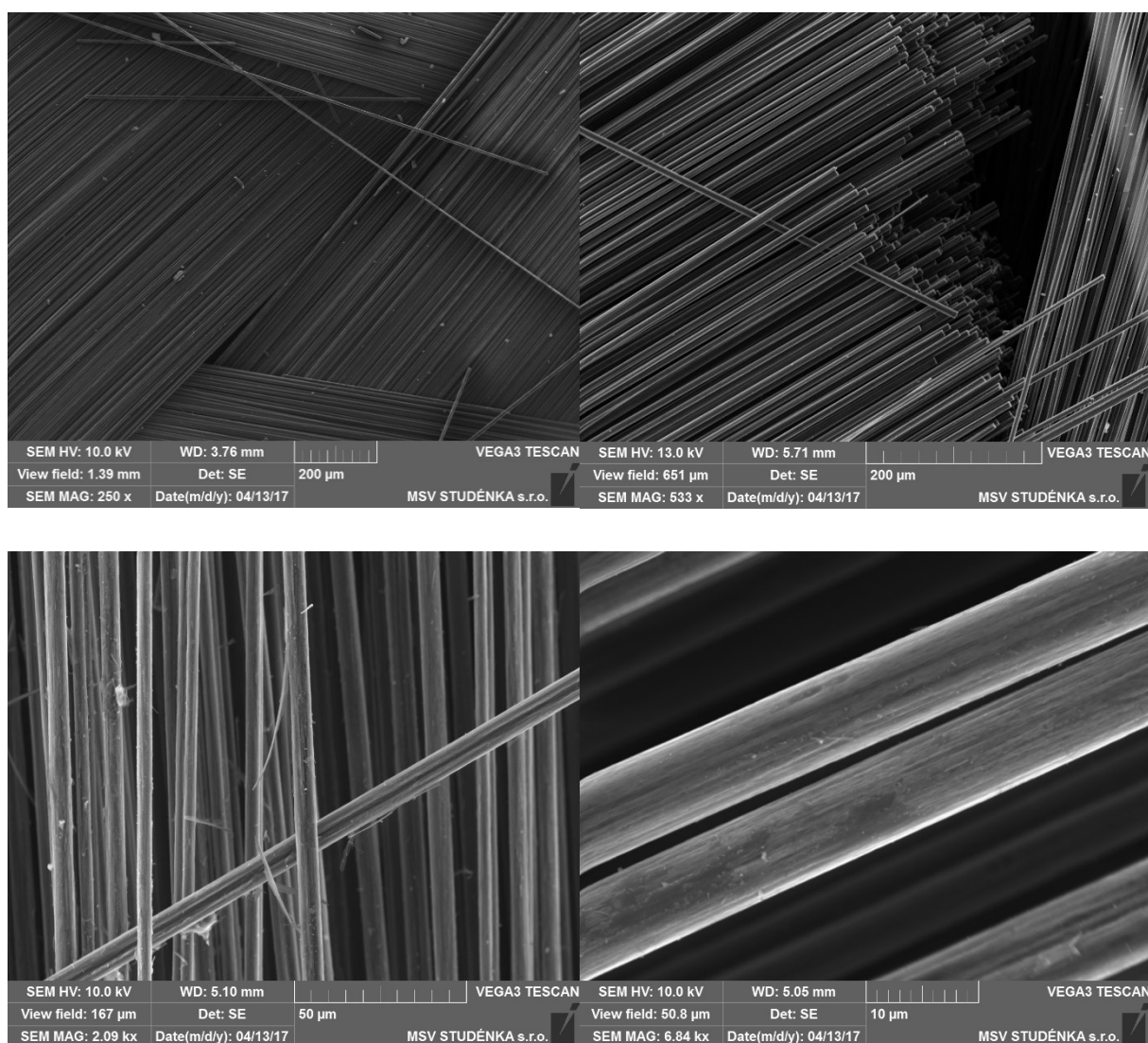
Obr. 16 Uhlíková vlákna recyklovaná s výdrží 45 minut na teplotě 550°C s použitím vzdušné atmosféry.



### 5.2.5 Termická recyklace při teplotě 550°C v atmosféře N<sub>2</sub> po dobu 45 minut

Pro porovnání při stejném teplotním průběhu byla použita dusíková atmosféra. Při detailnějším zkoumání je při příliš dlouhé výdrži na pracovní teplotě téměř bezvýznamné hodnotit přínos ochranné atmosféry. Vlákná rovněž fibrilují a ve výsledku budou ztrácet své důležité mechanické vlastnosti (obr. 17).

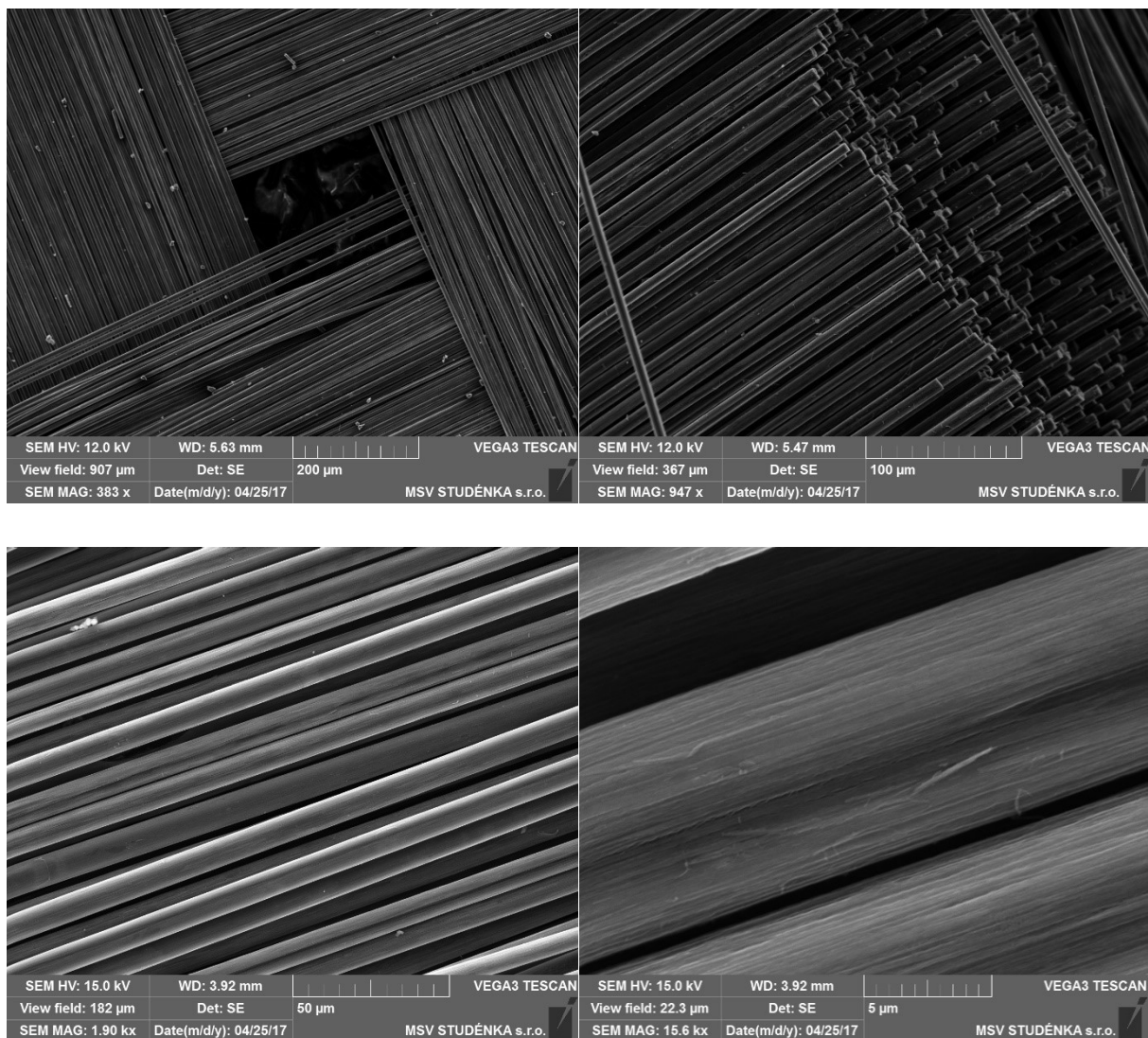
Je vhodné zvolit ideální výdrž na teplotě s ohledem na tloušťku kompozitní vrstvy. V případě dalších vhodných teplot, ale jiných výdrží na teplotě a použití odlišných pracovních atmosfér je možné využít Ramanovu spektrometrii pro analýzu zbytkového polymeru a díky tomu následně přesněji a vhodněji nastavit parametry procesu.



Obr. 17 Uhlíková vlákna recyklovaná s výdrží 45 minut na teplotě 550°C s použitím dusíkové atmosféry.

### 5.2.6 Termická recyklace při teplotě 550°C v atmosféře vzduch po dobu 15 minut

Z následujících snímků je zřejmé, že výdrž 15 minut na teplotě 550°C je vhodná pro dosažení stavu blížící se vzhledu a průměru panenských vláken. Vlákná fibrilují minimálně, nejsou zde patrné zbytky polymerní matrice, průměry vláken jsou nejbližší původním panenským vláknům (obr. 18).

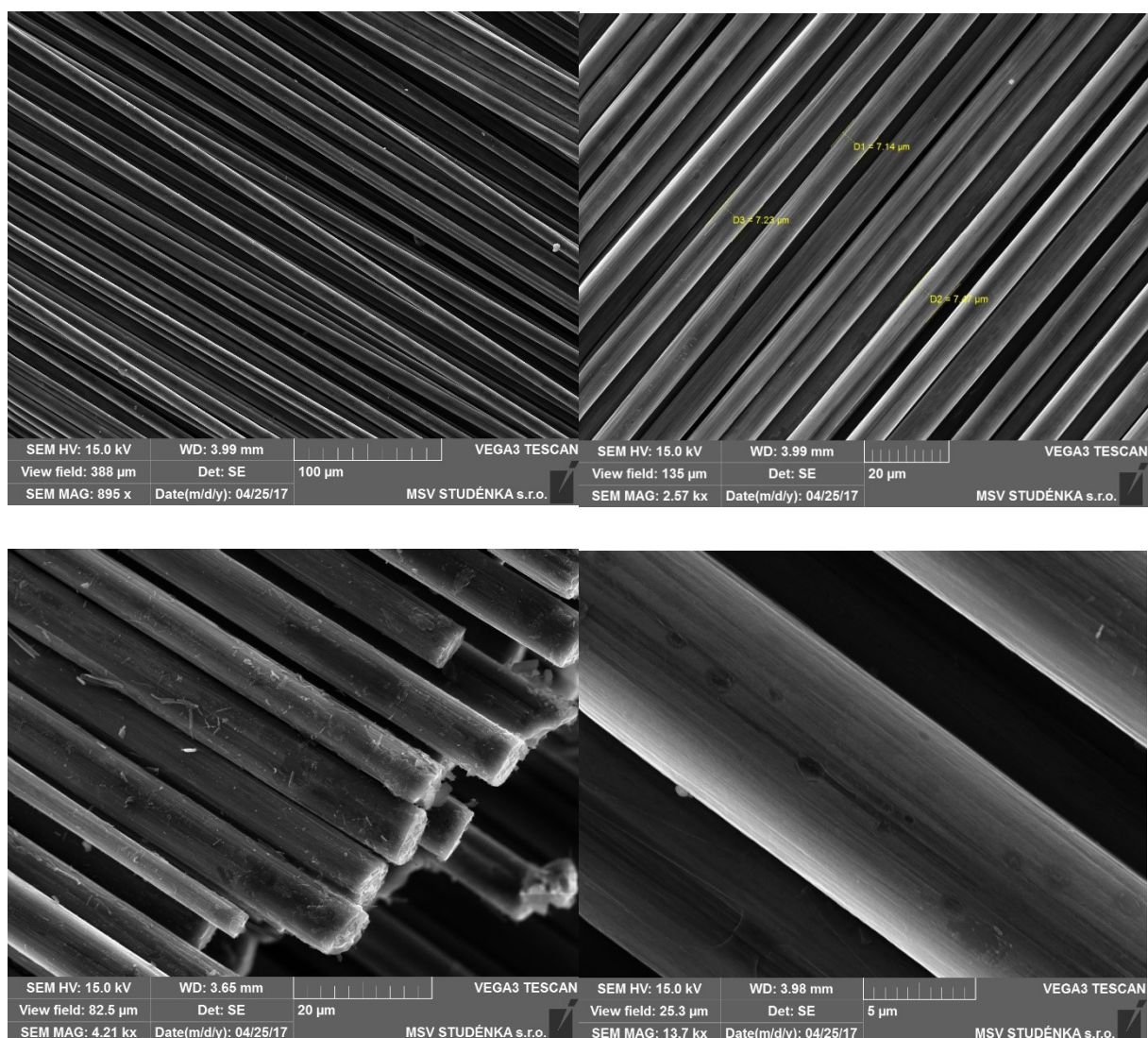


Obr. 18 Uhlíková vlákna recyklovaná s výdrží 15 minut na teplotě 550°C s použitím vzdušné atmosféry.



### 5.2.7 Termická recyklace při teplotě 550°C v atmosféře N<sub>2</sub> po dobu 15 minut

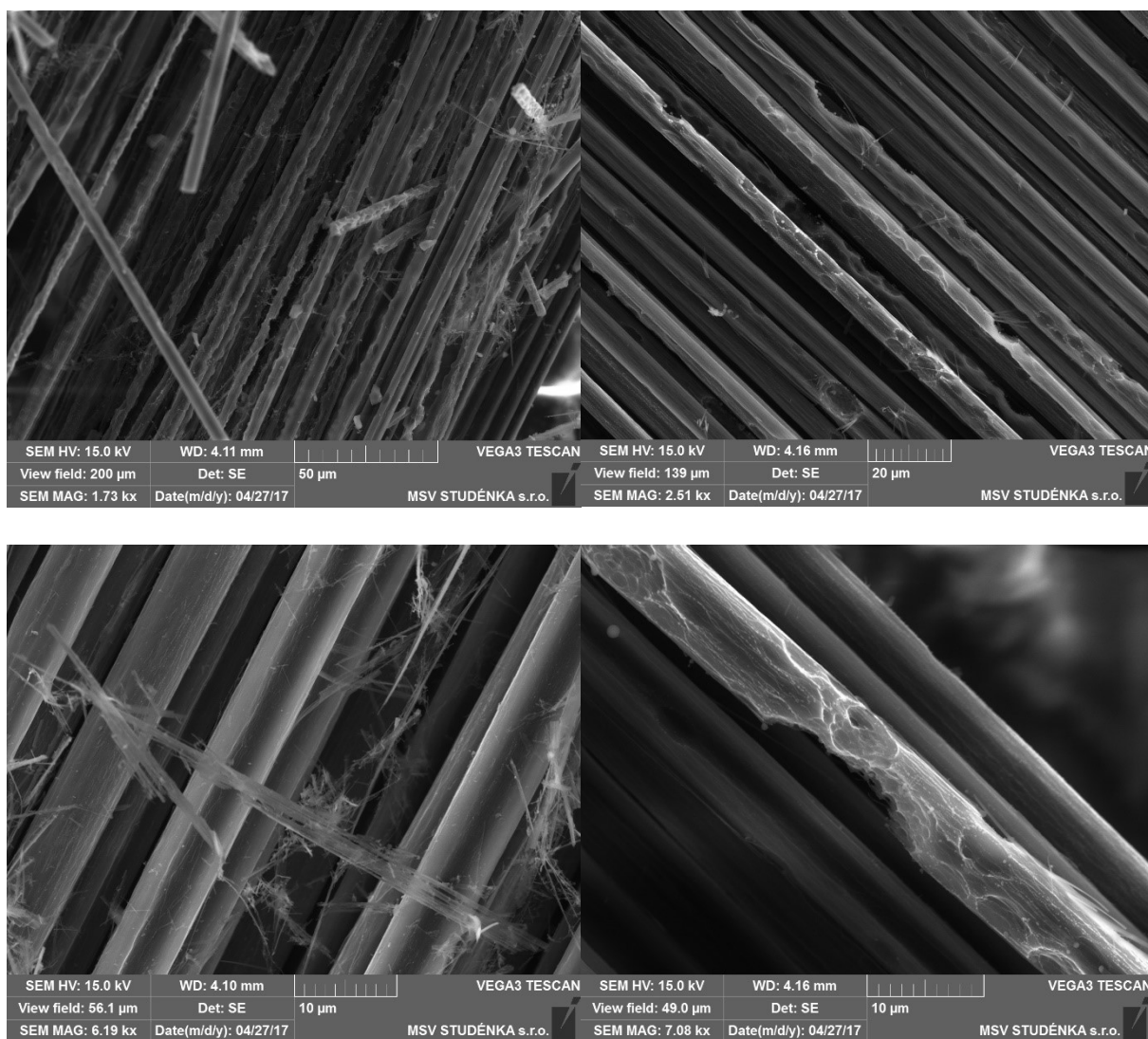
Viditelný rozdíl mezi vzdušnou a dusíkovou atmosférou je téměř nerozeznatelný, při zvětšení cca 3000x však vypadají vlákna čistší (obr. 19). Místy byly nalezeny zbytky matrice, výjimečně se dalo nalézt nepatrné poškození povrchu, které je v poměru k ostatním vzorkům nejmenší. Jaký vliv měla dusíková atmosféra kromě ochrany proti zahoření a ochrany proti oxidaci vláken, by ukázaly zkoušky na trhacím stroji. Z dřívějších výzkumů zde nepopsaných, má dusíková atmosféra pozitivní dopad v mechanických vlastnostech v porovnání se vzdušnou atmosférou. Je důležité zmínit, že pec nebyla plynotěsná a fungovala v podtlaku, a tak je možné, že průtok dusíku nebyl dostatečný pro ideální stav.



Obr. 19 Uhlíková vlákna recyklovaná s výdrží 15 minut na teplotě 550°C s použitím dusíkové atmosféry.

### 5.2.8 Termická recyklace při teplotě 600°C v atmosféře N<sub>2</sub>

Nad teplotou 550°C se urychlila degradace uhlíkových vláken, zvýšila se drtivě jejich fibrilace, snížil se jejich průměr o více jak 1,5 µm a podlehla značné oxidaci povrchu a vypalování vláken (obr. 20). Je jasné, že teplota 600°C je příliš vysoká pro recyklaci kompozitu tohoto typu. Použití dusíkové atmosféry zde již nehrálo roli, pokud ano, tak atmosféra ochránila vlákna proti úplné destrukci, ovšem byla by to pouze spekulace. V praxi je tento postup nevyužitelný.



Obr. 20 Uhlíková vlákna recyklovaná s výdrží 30 minut na teplotě 600°C s použitím dusíkové atmosféry.

### **5.2.9 Termická recyklace při teplotě 650°C v atmosféře N<sub>2</sub>**

Při 650°C došlo v průběhu recyklace k úplné destrukci vláken. Možnosti jsou dvě. Vlivem vyšší teploty vlákna mnohem rychleji zjemňují a zmenšují svůj průměr, tudíž se stávají lehčími a vzhledem k vysoké cirkulaci atmosféry se mohla vlákna, s ohledem na váhu vzorků, vznést a být zničena oběhovým ventilátorem. Druhou možností je samotné zplyňování uhlíkových vláken. Při teplotním průběhu nebyla použita vnitřní váha s výstupem dat, tudíž není možné říct, ve které chvíli k destrukci došlo.

## 6 Závěr

Bakalářská práce byla zaměřena na problematiku dosud ne zcela jednoduché recyklace kompozitních materiálů zpevněných uhlíkovým vláknem. Není stále jednoznačný univerzální způsob, kterým by se daly tyto kompozity recyklovat pro návratnost vstupní kvality uhlíkových vláken. V práci jsou zmíněny některé způsoby zpětného získání důležité a stále drahé vstupní suroviny, jak se pojednává v kapitole o perspektivě a trzích s vizí až do roku 2020.

Není důvod se ptát, proč recyklovat. Důležité je sdílet způsob, jak recyklovat a poskytnout veřejnosti informace, že existuje recyklace zpevněných kompozitů, aby nedocházelo k vyvážení odpadů z výroby a vyřazených dílů na skládky, kde se budou tisíce nebo desetitisíce let rozkládat. V České republice se bavíme o stovkách tun odpadu ročně, kde převažuje sklolaminát, ovšem se snižující se cenou uhlíkových vláken se již dnes v některých aplikacích od skelných vláken upouští.

Jedna z možností, jak recyklovat kompozitní materiály, je recyklace termickým rozkladem, což je hlavní téma této práce. Je zde rozebráno několik důležitých technologických postupů včetně srovnání vstupních parametrů pro konkrétní teplotní průběhy recyklací, a jak se tyto nastavené hodnoty promítnou do výsledné kvality uhlíkových vláken. Pro povrchovou analýzu byl použit řádkovací elektronový mikroskop, pomocí kterého se došlo k závěru, že recyklace těchto významných technických materiálů je proveditelná, a ze dvou teplotních procesů je patrna blízkost k panenským vláknům, ať už v jejich průměrech či kvalitě povrchu. Dalším laděním technologických parametrů pro konkrétní materiál by se dal získat ideální způsob recyklace spadající do termických procesů.

Práce se nezaměřuje na bezpečnost provozu, druhotné produkty termického rozkladu, zpracování spalin, ekonomiku provozu a další neméně důležité části celé recyklace. Nicméně cílem práce bylo zjistit, zda se termicky recyklovat dá a s jakým úspěchem, což se v první fázi podařilo.



## Seznam literatury

- [1] YANG, Yongxiang, et al. Recycling of composite materials. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2012, 51: 53-68.
- [2] PARK, Soo-Jin. *Carbon fibers*. Dordrecht: Springer, 2015. Springer series in materials science. ISBN 978-94-017-9477-0.
- [3] VALEŠ, Miroslav. *Interní dokument R-6251*. Praha, 2015, 138s.
- [4] SUJIT, Das, et al. *Global Carbon Fiber Composites Supply Chain Competitiveness Analysis*. NREL (National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO (United States)), 2016.
- [5] CHUCK, Segal. *Global Outlook for Carbon Fibre* [online]. 2015. Presented at GoCarbonFibre 2015 – North America [cit. 2017-04-30]. Dostupný z WWW: <<https://www.gocarbonfibre.com/europe/chuck-segal-presentation>>.
- [6] HOWARTH, Jack; MAREDDY, Sada SR; MATIVENGA, Paul T. Energy intensity and environmental analysis of mechanical recycling of carbon fibre composite. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 81: 46-50.
- [7] ANDJELIC, Stefan. *Recycling thermoset composite waste from the aerospace industry*. Thesis. Université du Québec à Montréal, 2014, 111s.
- [8] JIANG, Long, et al. Recycling carbon fiber composites using microwave irradiation: Reinforcement study of the recycled fiber in new composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132.41.
- [9] PICKERING, Steve J. Recycling technologies for thermoset composite materials—current status. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37.8: 1206-1215.
- [10] JOB, Stella. Recycling composites commercially. *Reinforced Plastics*, 2014, 58.5: 32-38.
- [11] GOODSHIP, Vannessa (ed.). *Management, recycling and reuse of waste composites* [online]. Elsevier, 2009 [cit. 2017-04-30]. Dostupný z WWW: <<http://bookzz.org/dl/1189733/f06d00>>
- [12] CORLETT, Ross, et al. *Design and Build a Fluidised bed for the Recycling* [online]. 2013. Interim Report, The University of Strathclyde [cit. 2017-04-30]. Dostupný z WWW: <[http://strathclydefluidisedbed.weebly.com/uploads/2/6/3/0/26304772/interim\\_report\\_main\\_final\\_change\\_from\\_ly.pdf](http://strathclydefluidisedbed.weebly.com/uploads/2/6/3/0/26304772/interim_report_main_final_change_from_ly.pdf)>.
- [13] PIMENTA, Soraia; PINHO, Silvestre T. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook. *Waste management*, 2011, 31.2: 378-392.

- [14] PIMENTA, Soraia; PINHO, Silvestre T. The influence of micromechanical properties and reinforcement architecture on the mechanical response of recycled composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, 56: 213-225.
- [15] KENNERLEY, Jonathan. *Recycling fibres recovered from composite materials using a fluidised bed process*. 1998, 136s. PhD Thesis. University of Nottingham.
- [16] PICKERING, S. J., et al. Developments in the fluidised bed process for fibre recovery from thermoset composites. In: *2nd Annual Composites and Advanced Materials Expo, CAMX 2015; Dallas Convention Center Dallas; United States*. 2015. p. 2384-2394.
- [17] ULVEN, Chad, et al. *POLYOLEFINS REINFORCED WITH MICROWAVE RECYCLED CARBON FIBERS* [online]. Department of Mechanical Engineering, North Dakota State University, USA, 4s. [cit. 2017-04-30]. Dostupný z WWW:<  
<http://files.eventsential.org/61198b3c-1544-484a-a2b1-01ec6810ec04/event-94/36017106-Ulven-Chad-paper-09-03-2014.pdf>>
- [18] ÅKESSON, Dan; SKRIFVAR, Mikael. Recycling of thermoset composites by microwave pyrolysis. In: *The 18th International Conference on Composite Materials, Jeju Island, Korea, August 21-26, 2011*. 2011.
- [19] SHI, JIAN. *Development of the low-cost and high-value recycling method of fiber reinforced plastic (繊維強化プラスチックの低コスト・高使用価値のリサイクル方法の開発)*. 2014. PhD Thesis. 信州大学 (Shinshu university).
- [20] AMERICA, Toray Carbon Fibers. Inc, "Torayca T300 Data Sheet—Technical Data Sheet No. CFA-001." [online]. 2012. [cit. 2017-04-30]. Dostupný z WWW:<  
<http://www.toraycfa.com/pdfs/T700SDataSheet.pdf>>